Chemical & Biochemical Sciences. Green Process Engineering (CBS.GPE)

MASTER SCIENCES CHIMIQUES ET VALORISATION DES PHOSPHATES (SCVPN)





Cours de Chimie Organométallique (M12)

www.um6p.ma

Pr. Mohammed LAHCINI/ Pr. Redouane BENIAZZA

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE DES METAUX DE TRANSITION

REGLES DE BASE, COMPLEXES, ACTIVATION ET CATALYSE

I. LES COMPOSES

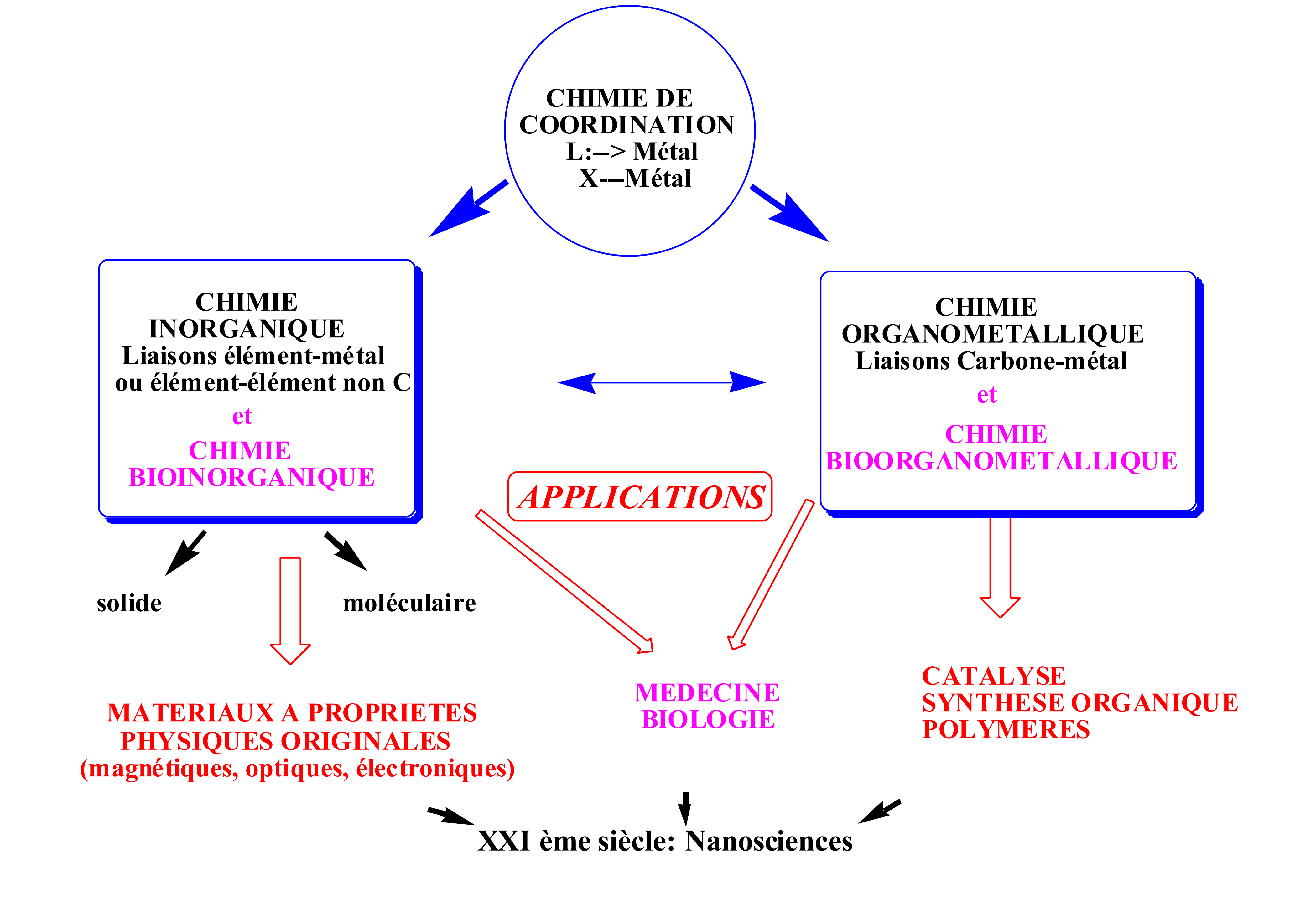
1. Types de ligands
2. Caractéristiques des Complexes
3. Modes de liaison (σ, π, δ)

II- LES REACTIONS

1. Echanges de ligands
2. Addition Oxydante, Elimination Réductrice
3. Insertion et Extrusion
4. Couplage oxydant et découplage réducteur

III. CYCLES CATALYTIQUES (CATALYSE HOMOGENE)

1. Hydroélémentation: hydrogénation (asym), hydrosilylation, hydrocyanation, hydroboration
2. Hydroformylation
3. Monsanto: Carbonylation du méthanol
4. Wacker: oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde et extension aux oléfines
5. Catalyse par les métallocycles (schémas carrés): métathèse des alcènes et des alcynes.


CHIMIE DE
COORDINATION
L:--> Métal
X---Métal
CHIMIE
INORGANIQUE
Liaisons élément-métal
ou élément-élément non C
et
CHIMIE
BIOINORGANIQUE
CHIMIE
ORGANOMETALLIQUE
Liaisons Carbone-métal
et
CHIMIE
BIOORGANOMETALLIQUE
APPLICATIONS
solide
moléculaire
MATERIAUX A PROPRIETES
PHYSIQUES ORIGINALES
(magnétiques, optiques, électroniques)
MEDECINE
BIOLOGIE
CATALYSE
SYNTHESE ORGANIQUE
POLYMERES
XXI ème siècle: Nanosciences

Définitions et applications

❖ **Un complexe organométallique contient un ou plusieurs métaux liés à des ligands organiques.**

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un centre métallique auquel sont liés des groupes donneurs d'électrons (molécules ou ions) appelés ligands. Il est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son indice de coordination (nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands).

❑ Un complexe organométallique doit contenir soit :
- une liaison métal-carbone M-C
- une liaison métal-ligand organique $M \leftarrow L$

❑ Toutefois des doubles (carbène) et triple (carbyne) liaisons métal-carbone sont également observées.

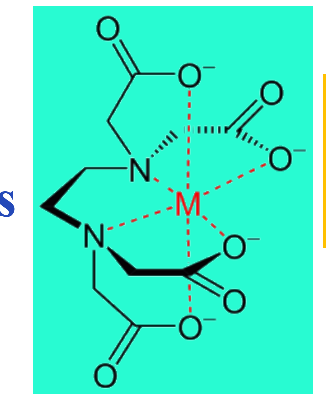
❖ **Applications des composés organométalliques :**
- Synthèse organique
- Catalyse
- Matériaux avec de nouvelles propriétés électroniques
- Médicaments

Types de complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent.

Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés :

- Autour d'un seul ion central, ce sont des complexes **monométalliques**



Cation métallique complexé avec l'Éthylènediaminetétraacétique (L'EDTA)

- Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétallique** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).

bimétallique $[Re_2Cl_8]^{2+}$

trimétallique $[Fe_3(CO)_{12}]$

Bimétallique, Nb^{V}

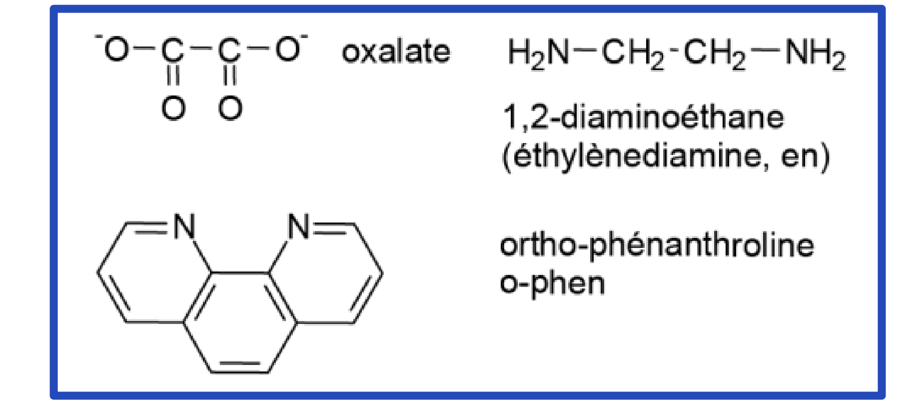
trimétallique, Cr^{III}

Les différents types de ligands

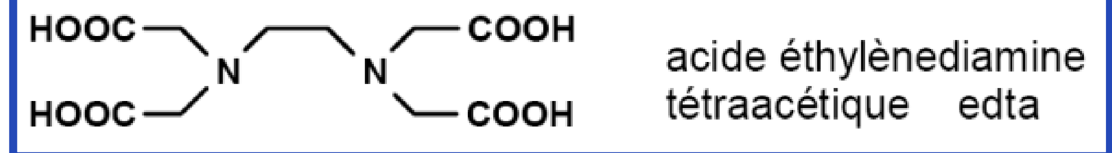
Les ligands sont classés selon leur structure, et le nombre d'atomes donneurs (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal).

- Ligands **monodenté** : H_2O, OH^-, NH_3, CH_3OH, Cl^-, NCS^-, CN^-, CO, $-CR_3$…

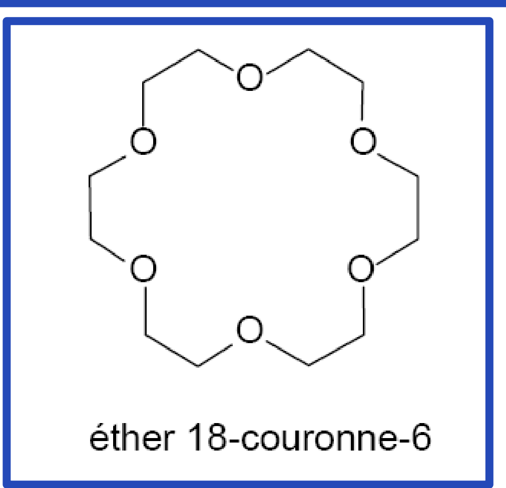
- Ligands **bidentés :**



- Ligands **polydentés**



- Ligands **macrocycliques**



Hapticité : Lorsque plusieurs atomes contigus forment une liaison avec un métal, on parle **d'hapticité** multiple. Pour les ligands **polyhapto**, on précise **l'hapticité** avec la notation η^x où η est l'hapticité et x le nombre d'atome du Ligand liés au Met

Les ligands liés à deux ou plusieurs ions métalliques sont appelés **pontants**.
On note le caractère ponté d'un ligand par μ

I-. Généralités sur les éléments de transition

Un élément (métal) de transition est un élément (respectivement métal) qui forme un ou plusieurs ions stables avec des orbitales **d** incomplètes.

I.1. Définitions

Définition restrictive : un élément de transition est un élément qui possède une sous-couche **d** ou **f** incomplète ;

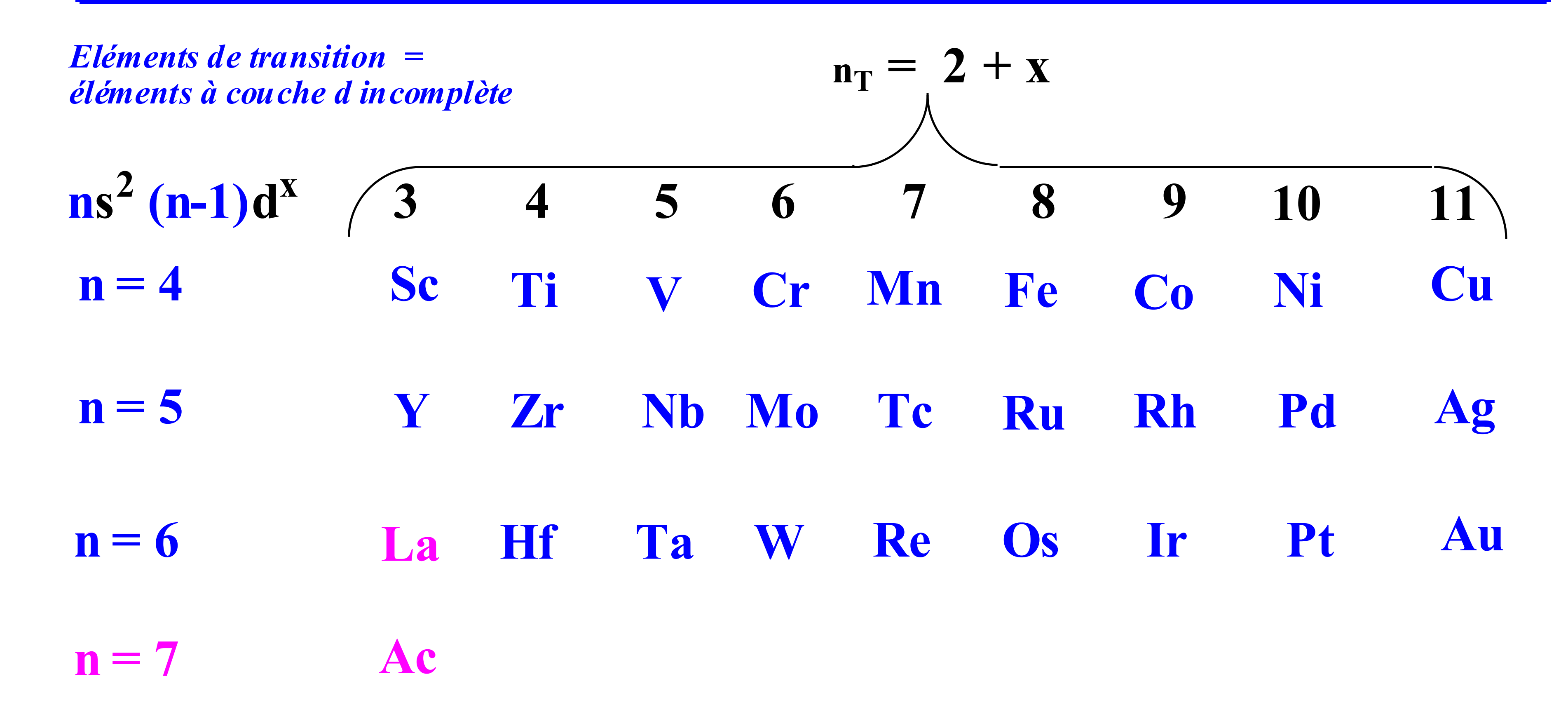
Définition élargie : un élément de transition est un élément qui possède une sous-couche **d** ou **f** incomplète, dans l'un de ses états d'oxydation usuels.

I.2. Configuration électronique des éléments d

Les éléments **d** se sont les métaux de transition qui possèdent une couche **d** insaturée et une configuration électronique générale de type **$(n-1)d^1ns^2$ à $(n-1)d^9ns^2$**

D'une façon générale, les orbitales d sont accessibles et participent à l'établissement de « liaisons de coordination ».

NOMBRE D'ELECTRONS SUR LE METAL DANS LA COUCHE DE VALENCE (n_T)



Eléments de transition =
éléments à couche d incomplète

$$n_T = 2 + x$$

$ns^2\ (n-1)d^x$	3	4	5	6	7	8	9	10	11
n = 4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
n = 5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
n = 6	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
n = 7	Ac								

N.B.: Les inorganiciens utilisent la notation d^nIl s'agit de d^{NENL} (n = NENL) à ne pas confondre avec le nombre d'électrons d dans le tableau périodique (ci-dessus). Par exemple, le bleu de Prusse $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ est d^5 car NENL = 5 (alors que le fer dans le tableau périodique a 8 électrons d).

La plupart des éléments sont des métaux

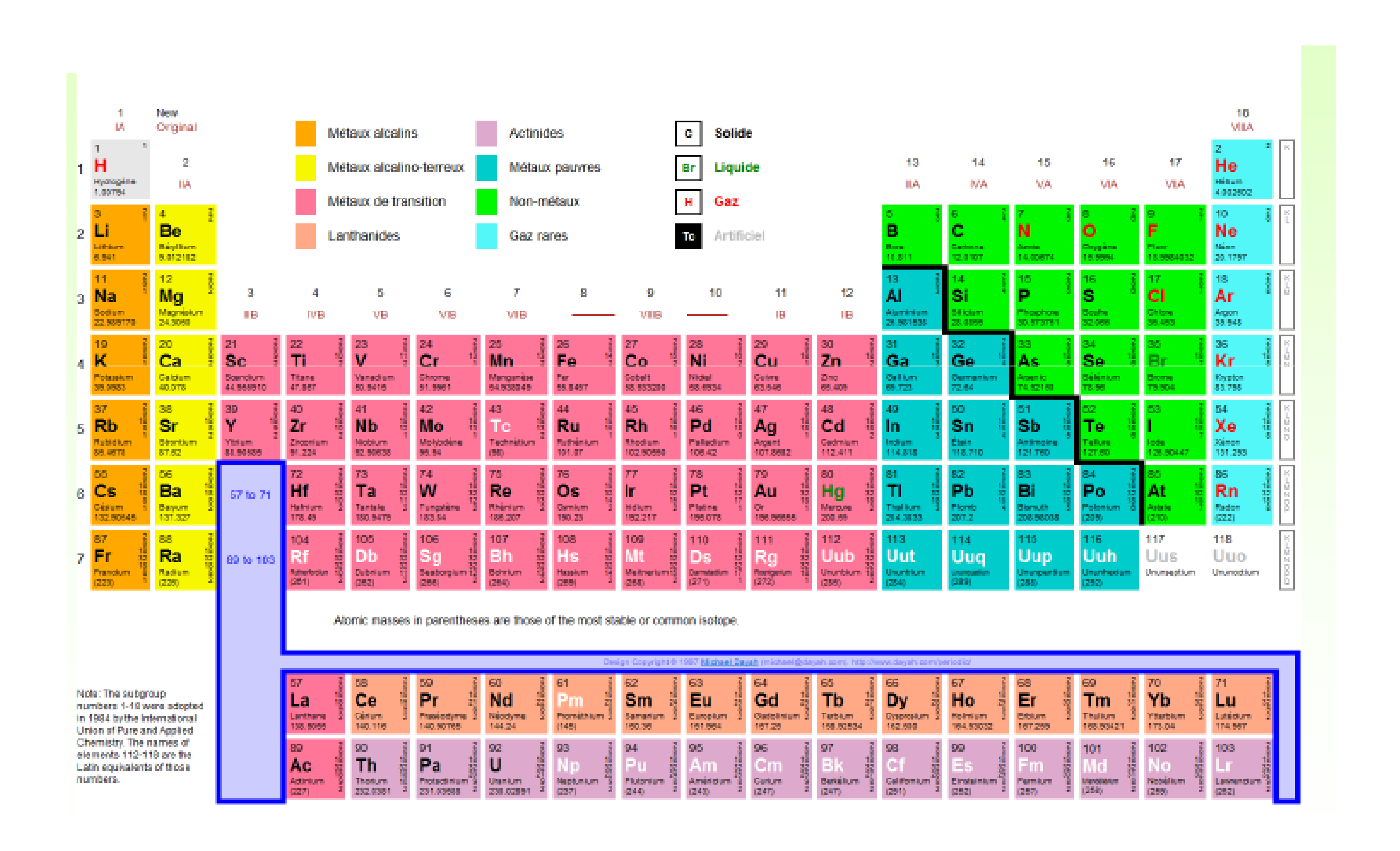
non-metaux

métaux

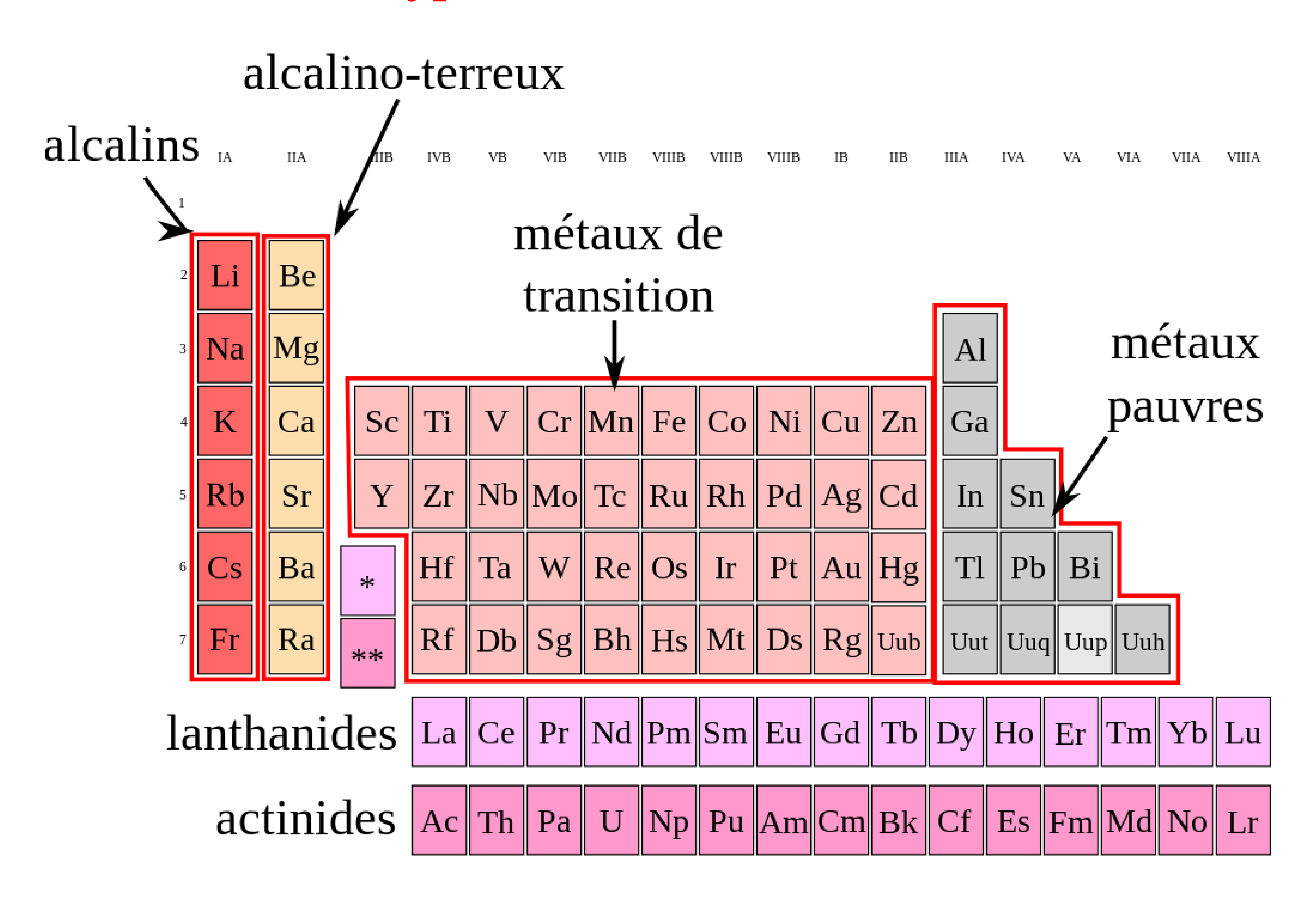
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

* lanthanides															
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

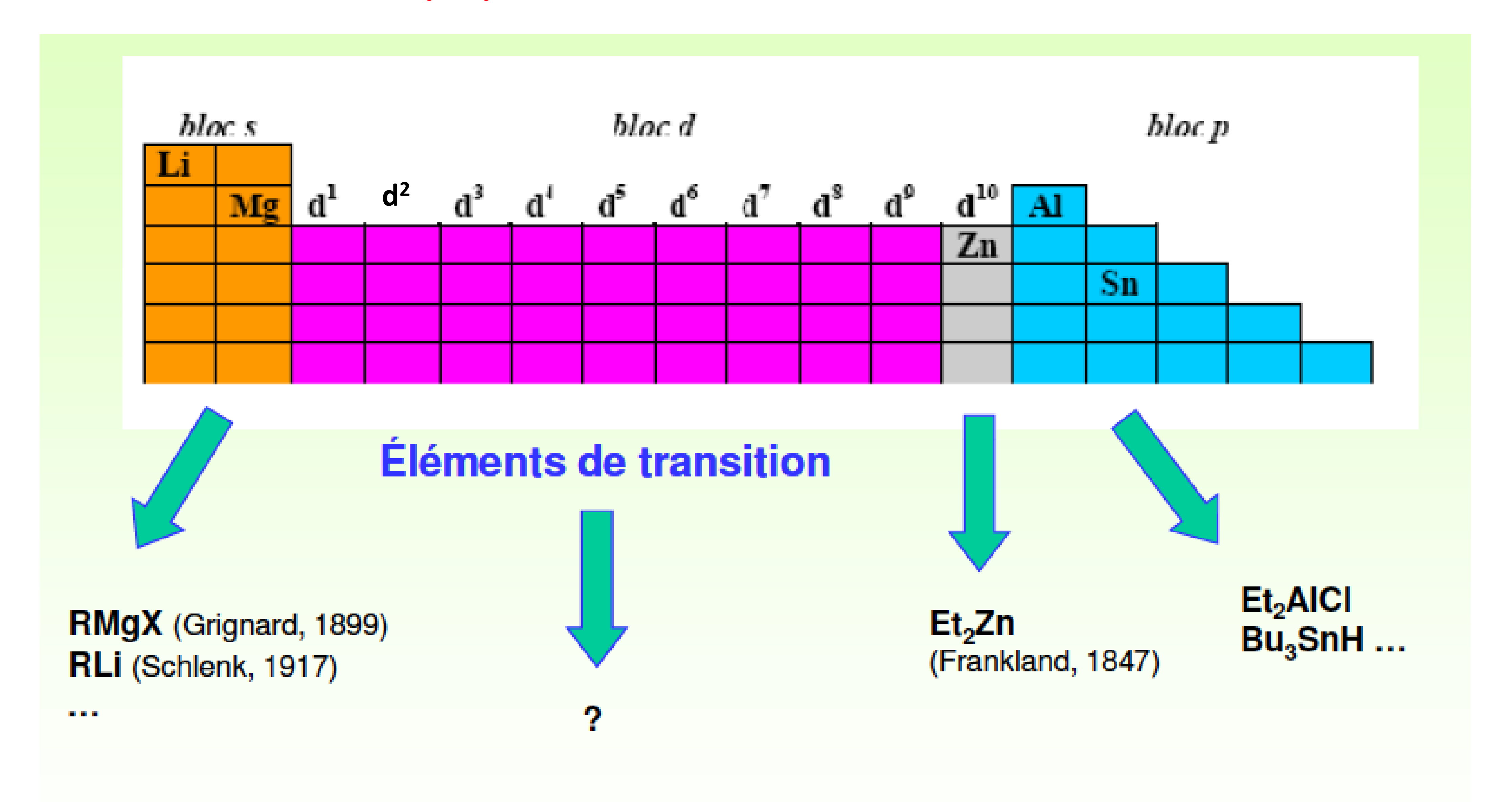
La plupart des éléments sont des métaux



Types des métaux



La plupart des éléments sont des métaux



Généralités sur les métaux de transition

II- Tableau périodique et orbitales des éléments d

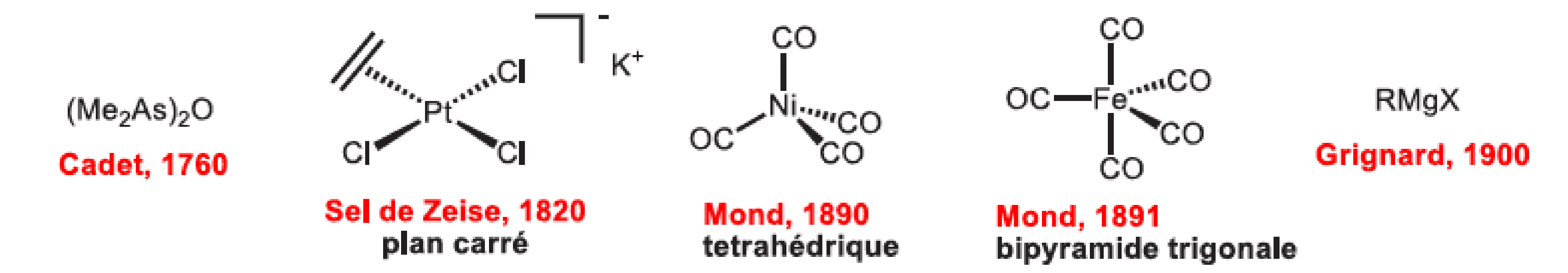
Série 1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série 2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

[Ar]	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
[Kr]	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4d	1	2	4	5	5	7	8	10	10	10
5s	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2
[Xe]	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
4f	0	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5d	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
6s	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

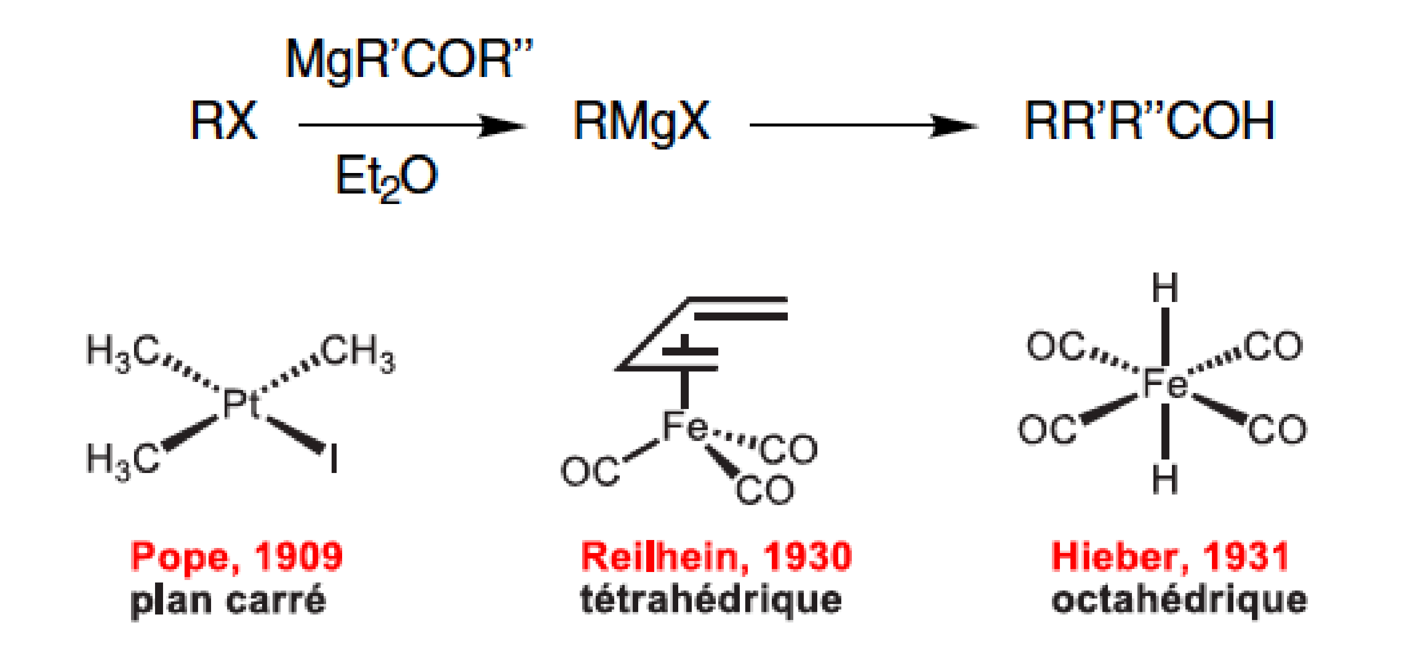
→ $(n-1)d^1ns^2$ à $(n-1)d^9ns^2$

Historique de la chimie organométallique

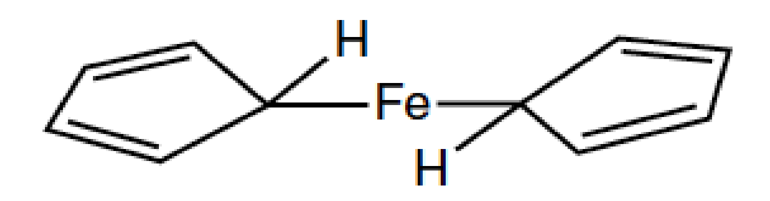
❑ 1760 -1900 : Les premiers complexes



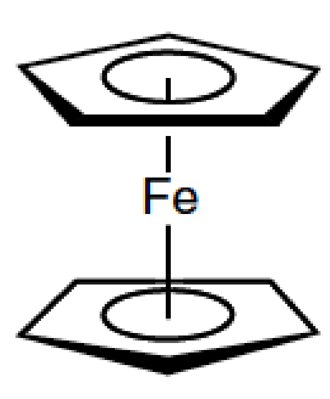
❑ 1900 -1950 : Grignard, Sabatier et Catalyse



❑ 1950 -1960 : Découverte du Férrocène

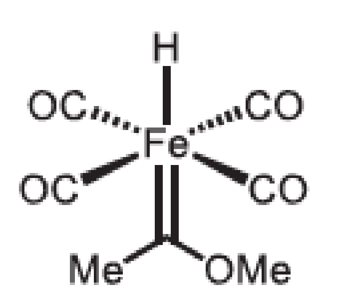


FeCp$_2$: structure σ erronée
Pauson 1950

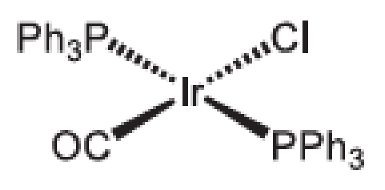


structure π errsandwich du ferrocène
Wilkinson et Fischer, 1952

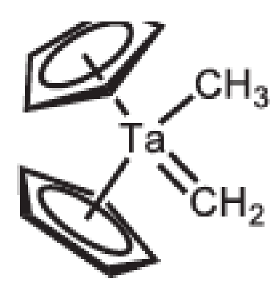
❑ Depuis 1961 : Découverte des liaisons multiples carbone-métal et l'âge d'or de la catalyse



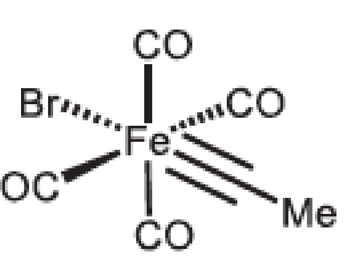
Fisher, 1964
complexe carbénique
octahédrique



Vaska, 1965
plan carré



Schrock, 1975
complexe carbénique
tétrahédrique



Fisher, 1975
complexe carbynique
octahédrique

STRUCTURE DES COMPLEXES ORGANOMETALLIQUES

Applications en chimie organométallique

- La chimie organométallique est l’étude des transformations de composés organique à l’aide de composés possédant un centre métallique.

- Dans notre cas, les complexes peuvent intervenir en tant que réactif aussi bien qu’en tant que catalyseur.

- C’est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants.

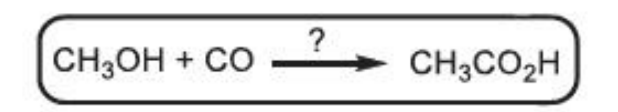
- Par exemple, **le procédé Monsanto** permet de produire l’acide acétique à l’échelle de la tonne et **le procédé de Ziegler-Natta** est également utilisé pour produire des polymères à grande échelle.

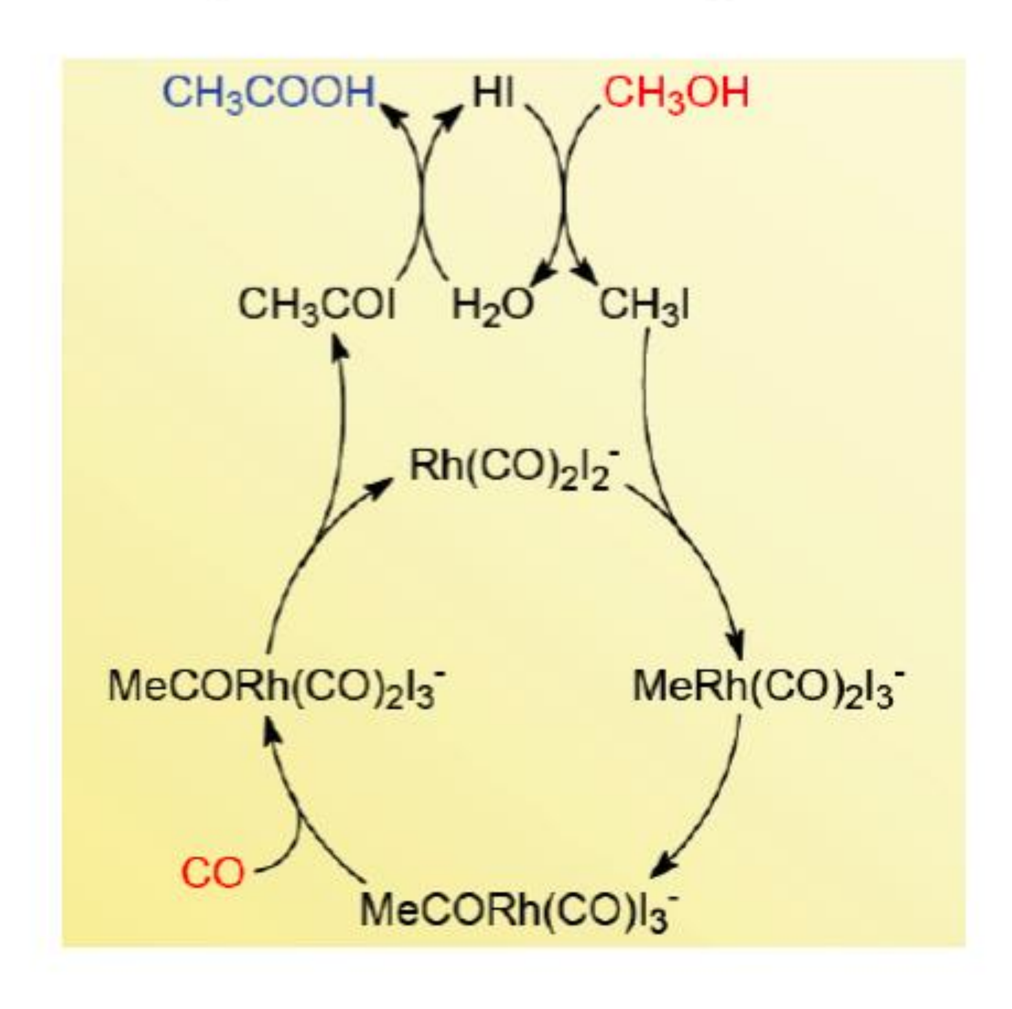
- Les complexes sont utilisés soit en phase homogène ou hétérogène à l’échelle industrielle.

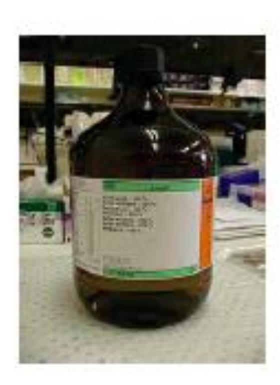
Procédé Monsanto de production l'acide acétique à l'échelle industrielle

Synthèse de l'acide acétique par le procédé Monsanto (1971)









6,5 Mt/an antiseptique, désinfectant …

"Over 85% of all industrial processes involve a catalyst to increase the yields of desired products and lower the waste" (2013)

Procédé de Ziegler-Natta utilisé pour produire des polyéthylène à grande échelle

80 Mt/an

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{[EtTiCl_4]} -\!\!\left(CH_2{-}CH_2\right)_n\!\!-$$

polyéthylène

Polymérisation de Ziegler/Natta (1955, Nobel 1963)





C’est quoi un complexe ?

- Un **complexe** ou composé de coordination (composé organométallique) est constitué d’un **atome** (métallique) ou d’un cation central M^{n+} (accepteur de doublets d’électrons) entouré de molécules ou d’ion appelés **ligands** (possédant un ou plusieurs doublets d’électrons libres).

- **Les ligands** sont généralement des molécules neutres telles que **NH_3, H_2O, R-OH, CO** , des anions tels que **CN^-, SCN^-, F^- et Cl^- ou des radicaux tels que -CR_3, -SiR_3, …**

- **L’élément central** doit posséder au moins une lacune électronique, ce qui est le cas des éléments de transition dont **la sous-couche *d* est incomplète**.

- Les métaux ou les cations métalliques pourront facilement former de tels complexes.

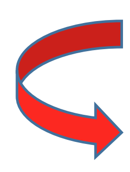
Définition :

⋆ *Un complexe est un édifice poly-atomique constitué d’un atome ou d’un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés **ligands ou coordinats**.*

Types de complexes

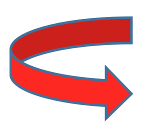
La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent.

Les complexes dont les formules sont organisés autour d'un seul ion central.

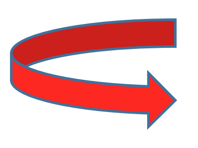


Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires)**.**

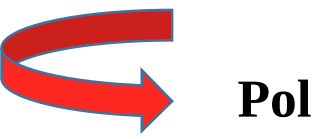
Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes :



Bimétallique (binucléaire),



Trimétallique (trinucléaire),



Polymétallique (polynucléaire)**.**

Nomenclature et formule des complexes

Pour écrire la formule on note dans l'ordre :

1. Le métal (et son degré d'oxydation si voulu)

2. Les ligands dans cet ordre :
   – ligands anioniques ;
   – ligands neutres ;
   – ligands cationiques (rares) ;

❖ par ordre alphabétique dans chaque classe. Si le ligand est polyatomique, il est noté entre parenthèses.

3. Le tout est noté entre crochet avec la charge indiquée en exposant

4. Le contre ion (facultatif) est noté
   – avant si c'est un cation ;
   – après si c'est un anion.

Pour nommer le complexe :

1. On nomme les ligands par ordre alphabétique (indépendamment de la charge).

La multiplicité du ligand est donnée par un préfixe : di, tri, quadri, penta ou bis-, tris-, tétrakis-, pentakis- s'il y a ambiguïté.

Exemple : bis-méthylamine et pas biméthylamine, tétrakis-triphénylphosphine et pas quadri-triphénylphosphine.

2. On donne le nom du centre métallique avec le suffixe **«-ate»** si le complexe est chargé négativement.

3. On note le degré d'oxydation en chiffre romain et entre parenthèse sans espace avec le métal.

Sauf si nécessaire, aucun espace ou tiret.

Pour des complexes polymétalliques, certains ligands peuvent être liés à plusieurs métaux.

On parle de ligand pontant. Il faut alors indiquer μ^n où n est le nombre de métaux auquel est relié le ligand. Si n vaut deux, il n'est pas donné.

Nomenclature :

- Pour les ligands moléculaires, on utilise les noms suivants :

H_2O : aqua **CO** : carbonyl **NH_3** : ammine **NO** : nitrosyl

- Pour les anions, on utilise le nom usuel suivi d'un « **o** »:

Cl^- : chlor**o** **F^-** : fluor**o** **CN^-** : cyan**o** **OH^-** : hydrox**o** **SCN^-** : thiocyanat**o**

- Le mot du complexe s'écrit en un seul mot, précédé du mot « **ion** » **si le complexe n'est pas neutre.**

- **Les ligands sont cités dans l'ordre alphabétique, et l'atome central est spécifié en dernier.**

- Le degré d'oxydation du métal est indiqué entre parenthèses en chiffres romains

- Si le complexe est neutre ou cationique, on garde le nom du métal :

$[Al(OH)_3]$: **trihydroxoaluminium (III),** $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: **ion tétraamminecuivre (II)**

- Si le complexe est anionique, le nom du métal est suivi du suffixe **« ate »**.

$[Ag(SCN)_2]^-$: **ion dithiocyanatoargentate (I)**

- La charge électrique globale d'un ion complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'ion métallique central et de celles des ligands, lorsque ceux-ci sont ioniques.

- La charge électrique est indiquée à **l'extérieur des crochets** qui encadrent la formule de l'ion complexe :

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: ion tétraammine cuivre (II)

Le nombre de liaisons de coordinence ainsi formés par l'atome ou l'ion central avec les ligands est appelé **indice de coordination** : dépend du rayon de l'ion et de son degré d'oxydation.

Ses valeurs les plus fréquentes sont 2, 4 et 6.

Nom de quelques ligands usuels :

Ligand	Nom	Ligand	Nom	Ligand	Nom
H^-	hydrure	OCN^-	cyanato	SO_3^{2-}	sulfito
O^{2-}	oxo	SCN^-	thiocyanato	$S_2O_3^{2-}$	thiosulfato
OH^-	hydroxo	NH_2^-	amido	ClO_3^-	chlorato
S^{2-}	thio	N_3^-	azido ou azoturo	ClO_2^-	chlorito
I^-	iodo	$NHOH^-$	hydroxylamido	O_2^{2-}	peroxo
Br^-	bromo	NO_3^-	nitrato	H_2O	aqua
Cl^-	chloro	NO_2^-	nitrito	NH_3	ammine
F^-	Fluoro	SO_4^{2-}	sulfato	CO	carbonyl
CO_3^{2-}	carbonato	NO	nitrosyl	CN^-	cyano
PO_4^{3-}	phosphato	en	éthylènediamine	CH_3COO^-	acétato
$C_2O_4^{2-}$	oxalato	$C_6H_4(COO)_2^{2-}$	phtalato	$C_6H_4(OH)(COO)_2^-$	salicylato

$$en = NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$$

Nom de quelques ligands usuels :

Ligand	*Nom*	*Ligand*	*Nom*
H_2O	**aqua**	S^{2-}	thio
NH_3	**ammine**	CN^-	cyano
F, Cl, Br, I	fluoro, chloro, bromo, iodo	OCN^-	**cyanato**
O^{2-}	oxo	SCN^-	thiocyanato
OH^-	hydroxo	NO_2^-	nitro
SO_4^{2-}	sulfato	SO_3^{2-}	sulfuro

Lorsque le ligand est présent plusieurs fois autour du cation central, on rajoute les préfixes di, tri, tetra, etc … Pour signaler que le ligand est multidentate, on ajoute bis, tris, tetrakis, etc …

Ex : $[Fe(CN)_6]^{3-}$: hexacyanoferrate (III)

Exemples de noms de complexes

Formule	Nom
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	ion hexaamminecobalt(III)
$[Co(NH_3)_6]\ Cl_3$	chlorure d'hexaamminecobalt(III)
$[CoCl_2(NH_3)_4]\ Cl$	chlorure de dichlorotétraamminecobalt(III)
$K_2[PtCl_4]$	tétrachloroplatinate(II) de potassium
$[Mn_2(CO)_{10}]$	décacarbonyldimanganèse(0)
$[(Cr(NH_3)_5)_2(\mu\text{-}OH)]Cl_5$	chlorure de μ-hydroxo-bis(pentaamminechrome(III))
$IrCl(CO)(P(C_6H_5)_3)_2$	*trans*-chlorocarbonylbistriphénylphosphineiridium(I)
$K[PtCl_3(\eta^2\text{-}C_2H_4)]$	tris(chloro)(η^2-éthylène)platinate(II) de potassium
$[Fe(\eta^5\text{-}Cp)_2]$	di-η^5-cyclopentadiénylfer(II)

ExemplesExemples de noms de complexes :

- $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$: *ion tétraaquacuivre (II)*
- $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$: *ion tétraamminecuivre (II)*
- $[FeSCN]^{2+}$: *ion thiocyanatofer (III)*

- $[CrCl_2(H_2O)_4]^{+}$: *ion dichlorotétraaquachrome (III)*
- $[Fe(CN)_6]^{4-}$: *ion hexacyanoferrate (II)*
- $[Fe(CO)_5]$: *pentacarbonylfer*
- $[Ag(NH_3)_2]^{+}$: *ion diammineargent (I)*

Pour le $[Co(NO2)_3(NH_3)_3]$:

Attention à l'ordre des ligands: trinitritotriammine ou bien triamminetrinitrito?

Formation des complexes :

- Les complexes se forment, en solution, par la réaction d'un composé ionique dont la dissociation fournit l'ion métallique, avec un autre composé ionique qui fournit les ligands, ou avec les molécules de ligands.

Exemples :

- Le complexe $[Ag(CN)_2]^-$ se forme par la réaction du nitrate d'argent $AgNO_3$ avec le cyanure de potassium KCN :

$$\underbrace{Ag^+ + NO_3^-}_{AgNO_3} + \underbrace{2\,(K^+ + CN^-)}_{KCN} = [Ag(CN)_2]^- + NO_3^- + 2\,K^+$$

• L'action de l'ammoniac NH_3 sur le chlorure de cobalt (III) $CoCl_3$ donne le complexe $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$

$$\underbrace{(Co^{3+} + 3\,Cl^-)}_{CoCl_3} + \underbrace{6\,NH_3}_{NH_3} = [Co^{III}(NH_3)_6]^{3+} + 3\,Cl^-$$

Formation des complexes :

- Quand ils sont associés à un ion simple de charge opposée (K^+, Na^+, Cl^-…), les complexes forment des **composés solides cristallisés**, comme l'hexacyanoferrate (II) de potassium $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ ou le chlorure d'hexammine cobalt (III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

- Ces composés se dissocient à nouveau en solution selon l'équation stœchiométrique suivante :

$$K_4[Fe^{II}(CN)_6]_{(s)} ====> [Fe(CN)_6]^{4-}_{(aq)} + 4\ K^+_{(aq)}$$

$$[Co(NH_3)_6]Cl_{3\ (s)} ===> [Co(NH_3)_6]^{3+}_{(aq)} + 3\ Cl^-_{(aq)}$$

Exercice :

- Donnez l'équation de dissociation - en milieu aqueux - des composés suivants :

$K_3[Ag(SCN)_4]$, $K[Ag(SCN)_2]$.

Formation des complexes :

- Un complexe de métal de transition est formé en général **d’un métal de transition** et **de coordinats** (le plus souvent des ligands) adéquat pour compléter **le nombre d’électron de la couche d** et par le même le nombre **d’électron de valence à 18 électrons**

- **Pour décrire ces complexes nous utiliserons le formalisme de Green**

- **Ce formalisme dit qu’il existe trois types de ligands :**
  - Ligands dits **L** donneur de **deux** électrons ;
  - Ligands dits **X** donneurs **d’un seul** électron ;
  - Ligands dits **Z** qui n’apportent **aucun électron** au métal

I. CLASIFICATION DES LIGANDS

1. TYPES DE LIGANDS :

Le ligand (ou coordinat) est généralement un atome ou une molécule fonctionnant en donneur d'électrons pour le métal pour former une liaison avec le métal ; Dans certains cas c'est le métal qui fournit les électrons au ligand (cas de ligands Z = acide de Lewis).
Il existe 2 types de ligands :

Ligands X :

ou ligands « **impairs** » notés **X**, apportent **un électron** ou **un nombre impair** d'électrons au métal. Le ligand X partage la liaison avec le métal en lui demandant un électron comme dans une liaison covalente en chimie organique. ($-CH_3$, -Cl, Me_3Si-, …)

Ligands L :

ou ligands « **pairs** » notés **L** ou **Ln**, **n** étant le nombre de paires d'électrons données au métal. Formellement, un ligand **L** ne prend aucun électron au métal pour former la liaison métal-ligand puisqu'il s'agit d'une liaison donneur-accepteur. **(CO, Ph_3P, alcène, alcyne …)**

Ligands Z :

Les ligands Z sont des acides de Lewis qui n'apportent aucun électron au métal mais, au contraire, se lient au métal pour acquérir leur doublet manquant **(ex : BH_3, $AlMe_3$).**

Les différents types de ligands

Les ligands sont classés selon leur structure, et le nombre d'atomes donneurs (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal).

Les ligands sont classés selon leur structure, et le nombre d'atomes donneurs (leur nombre d'atomes formant des liaisons avec le métal).

Ligands **monodenté** : H_2O, OH^-, NH_3, CH_3OH, Cl^-, NCS^-, CN^-, CO, …

Ligands **bidentés** :

$^-O-C(=O)-C(=O)-O^-$ oxalate

$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ 1,2-diaminoéthane (éthylènediamine, en)

ortho-phénanthroline o-phen

Ligands **polydentés**

$(HOOC-CH_2)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2-COOH)_2$ acide éthylènediamine tétraacétique edta

Les ligands liés à deux ions métalliques sont appelés pontants

2. FORMALISME DE M.L.H. GREEN

Ce formalisme permet de donner des informations sur le nombre d'électrons de valence du complexe et/ou le degré d'oxydation du métal. La simple donnée de ces grandeurs permet généralement de décrire qualitativement quelques étapes élémentaires de cycles catalytiques complexes.

- ❖ Selon la nature de ses ligands L, X ou Z on peut décrire le complexe par la formule générale :

$[ML_nX_xZ_z]^q_p$ (p représente la molécularité et q la charge du complexe).

- ❖ Ce formalisme (formalisme de Green) permet de classer ou comparer les complexes.

Exemples :

$Ir(CO)(PPh_3)_2Cl$	$[ML_3X]$
$Rh(PPh_3)_3Cl$	$[ML_3X]$
$RuHCl(CO)(PPh_3)_3$	$[ML_4X_2]$
$Fe(CH_3)(C_5H_5)(CO)_2$	$[MX_2L_4]$
$OsH_2(CO)_3$	$[MX_2L_2]$
$TiCl_2Cp_2$	$[MX_4L_4]$

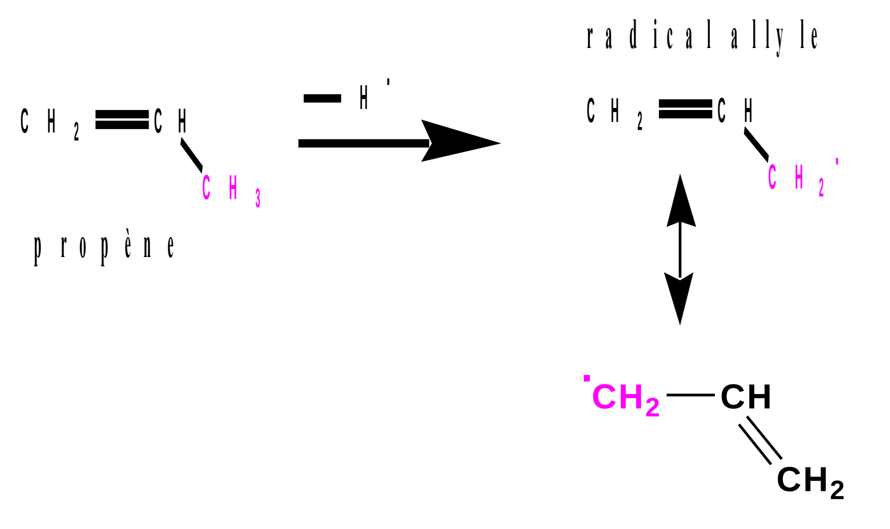
Ligands	Type	Number of electrons given to the metal
H, CH_3, Ph	X	1
C_2H_4, CO, PPh_3, O_2, N_2	L	2
π-allyl, π-enyl, dtc	LX	3
diolefin, diphosphine, diamine	L_2	4
Cp, dienyl	L_2X	5
porphyrinato	L_2X_2	6
arene, triolefin	L_3	6
cycloheptatriene	L_3X	7
cyclooctatetraene	L_4	8

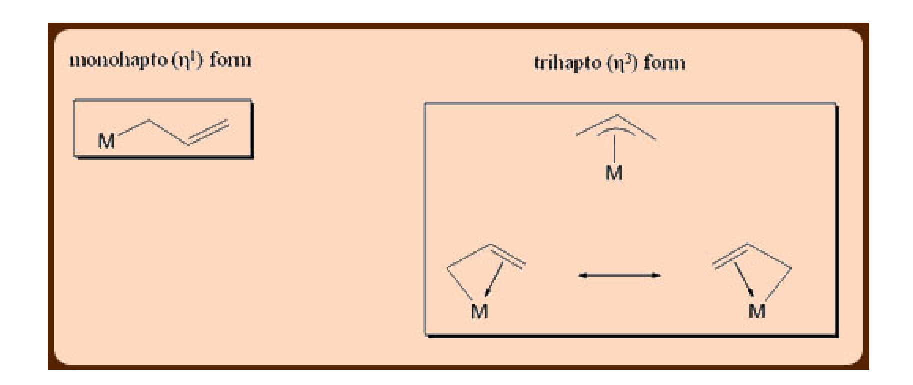
Ambivalent ligands

Ambivalent ligands

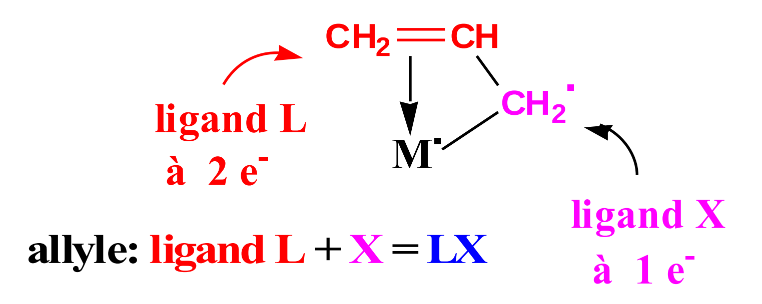
Ligands		Type	Number of e	Condition
F, Cl, Br, I, OR, NR_2, PR_3, NO, allyl		X LX	1 3	according to metal need
carbenes	$\leftarrow CR_2$ $=CR_2$	L X_2	2 2	electrophilic carbene nucleophilic carbene
oxo, imido, phosphinidene O, NR, PR		X_2 LX_2	2 4	according to metal need
carbyne	$\equiv CH$	X_3 LX	3 3	electrophilic carbyne nucleophilic carbyne
nitride	$\equiv N$	X_3 LX_3	3 5	according to metal need
alkyne	$RC\equiv CR$	L L_2	2 4	according to metal need

LE RADICAL ALLYLE: UN LIGAND LX A 3 ELECTRONS





Liaison au métal de transition à partir d'une formule limite:

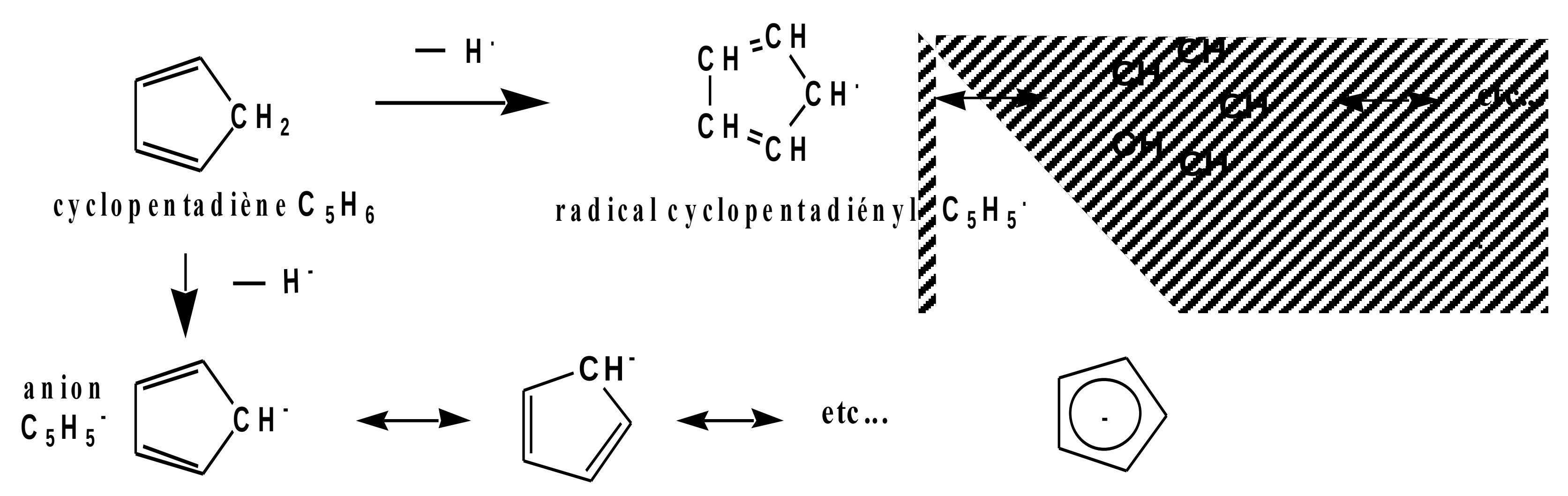


<u>Remarque: le ligand allyle peut parfois être un ligand X à 1 électron:</u>

(suivant les besoins du métal)

$CH_2=CH-CH_2-M$

LE RADICAL CYCLOPENTADIENYLE: UN LIGAND L_2X A 5 ELECTRONS

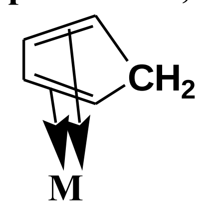


l'anion cyclopentadiényle $C_5H_5^-$, ayant 6 électrons π, est aromatique, selon la règle de Hückel:

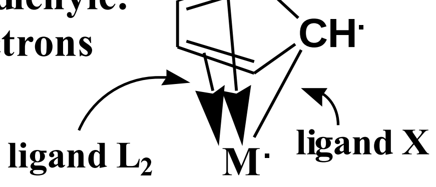
- Ar si $N_{e\pi} = 4n + 2$ (n entier). Exemples: N = 2, 6, 10

- antiAr si $N_{e\pi} = 4n$ (n entier). Exemples: N = 4, 8

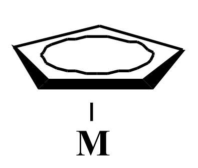
cyclopentadiène, ligand L_2



radical cyclopentadiènyle:
ligand L_2X à 5 électrons



ou



Remarque: le ligand cyclopentadiényle peut parfois être un ligand X à 1 (ou 3) électron(s):

(suivant les besoins du métal): CH– M

HAPTICITE η^n OU h^n : ECRITURE LINEAIRE

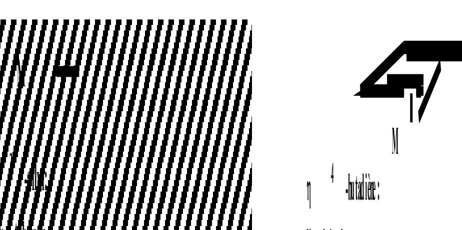
La hapticité est le nombre n d'atomes liés au métal pour un ligand. Elle s'écrit: η^n ou h^n

$M-CH_2CH_3$

η^1-Et:
ligand monoha

M–

η^2-cyclopentène:
ligand dihapto



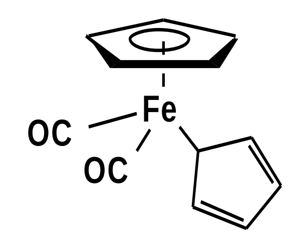
M

η^4-butadiène:
ligand tétrahapto

M

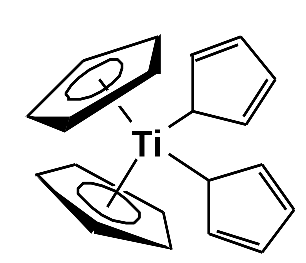
η^5-cyclopentadiényle:
ligand pentahapto

La hapticité de cerains ligands peut varier d'un complexe à l'autre ou dans un même complexe. Dans la formule linéaire d'un complexe, on écrit donc la hapticité des ligands quand elle n'est pas évidente.

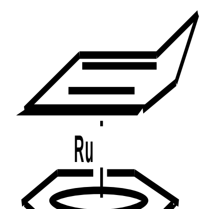


$[Fe(\eta^5-C_5H_5)(\eta^1-C_5H_5)(CO)_2]$





$[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^1-C_5H_5)_2]$

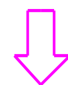


$[Ru(\eta^6-C_6H_6)_2(\eta^4-C_6H_6)]$

LES COMPLEXES

FORMALISME (CONVENTION): CONSIDERER LES LIGANDS COMME NEUTRES

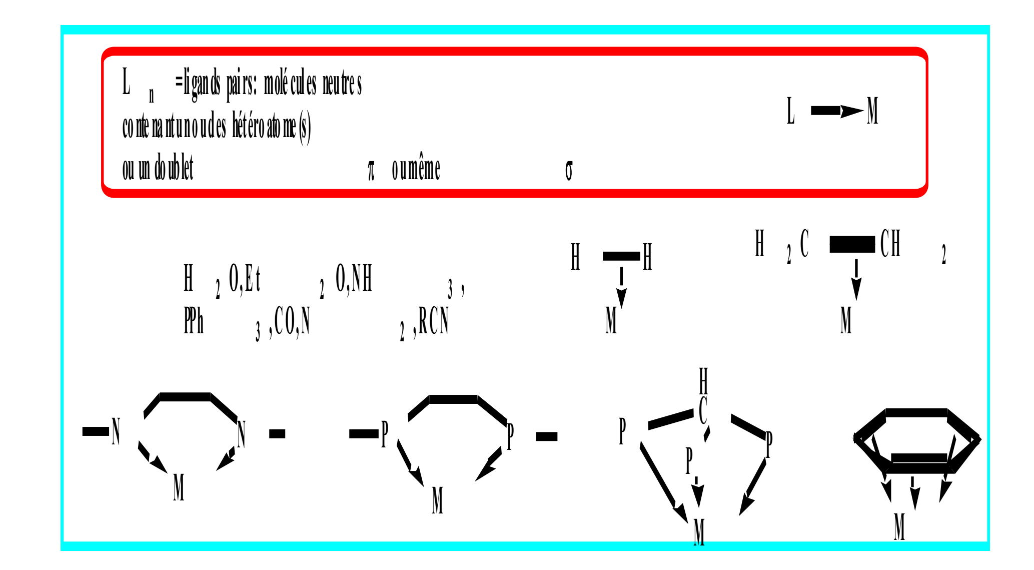
(LES LIAISONS AVEC LES METAUX DE TRANSITION NE SONT PAS FORTEMENT POLARISEES)

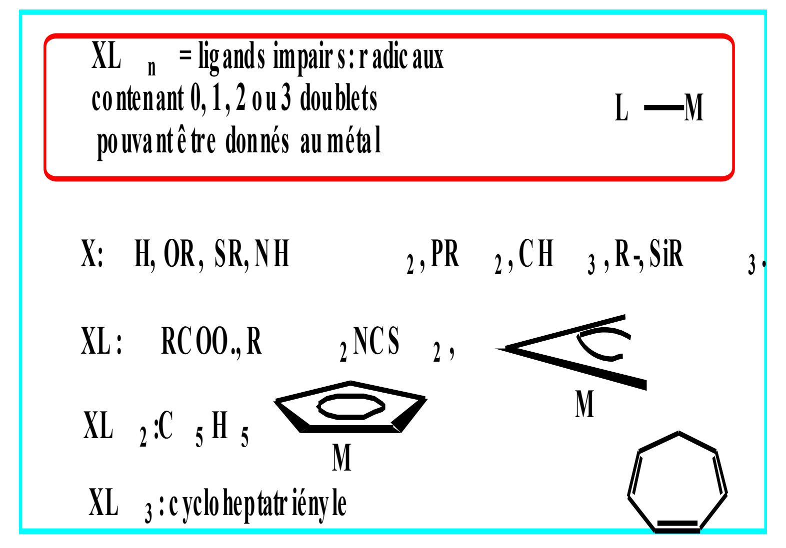


ON DISTINGUE ALORS DEUX SORTES DE LIGANDS:

L_n : ligands pairs (apportant au métal un nombre pair d'électrons)

XL_n: ligands impairs (apportant au métal un nombre impair d'électrons)





CAS PARTICULIERS: LIAISONS MULTIPLES

- METAL-CARBONE
- METAL-HETEROATOME

<u>2e</u> : carbènes	$M{=}CR_2$	Ligands X_2
oxo ou oxène	$M{=}O$	
nitrène ou imido	$M{=}NR$	
phosphinidène	$M{=}PR_2$	

<u>3e</u>: carbyne	$M{\equiv}CR$	Liga
nitrure	$M{\equiv}N$	
phosphure	$M{\equiv}P$	



II. CARACTERISTIQUES DU METAL DE TRANSITION DANS LES COMPLEXES

Plusieurs caractéristiques, découlant de la structure générale d'un complexe **$[ML_nX_xZ_z]^q$** sont associées au centre de coordination ; Parmi les plus importantes, on citera :

1. Nombre d'électrons de Valence, NEV (ou N)

NEV = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal + les électrons apportés par les ligands.

$$NEV = n_M + 2\,n_L + n_X - q$$

n_M = nombre d'électrons initialement présents dans la couche de valence du métal.

$ns^x(n-1)d^y$ ------ $n_M = x + y$

n_L = nombre de ligands L
n_X = nombre de ligands X
q = charge du complexe

Exemples :

$[FeCp(CO)_2]^-$ **NEV= $n_{Fe} + 2\,n_L + n_X - q = 8 + 2 \times 4 + 1-(-1) = 18$ électrons**

$Mn(CH_3)(CO)_5$: **NEV = 7 + 5 + 1 – 0 = 18 électrons**

18 électrons ≡ $ns^2(n-1)d^{10}\,np^6$ = structure électronique du gaz rare qui le suit sur la même période → Règle des 18 électrons

2. LE DEGRE D'OXYDATION, D (ou DO)

Le degré d'oxydation formel, ou nombre d'oxydation, symbolisé par D (ou DO), est défini comme « la charge formelle restant sur le métal, après que les coordinats aient été déliés avec leur couche de valence complète, (par exemple, pour le groupe OH, sous forme OH^-) et que la liaison métal-métal ait été rompue de façon homolytique. En d'autres termes, l'existence d'une liaison métal-métal, M-M, n'affecte pas le degré d'oxydation du métal.

$$D = n_X + q$$

n_X = nombre de ligands X
q = charge du complexe
(q est une charge algébrique qui peut être +, - ou 0)

Exemples :

$RhCl(PPh_3)_3$	D = +1 ($RhCl(PPh_3)_3 \rightarrow Rh^+ + Cl^- + 3\ PPh_3$)
$Mn_2(CO)_{10}$	D = 0
$Mn(CO)_5^-$	D = -1

3. NOMBRE D'ELECTRONS NON LIANTS, NENL

C'est le nombre d'électrons restant dans la couche de valence du métal après formation des liaisons avec les ligands.

$$\mathbf{NENL = n_M - (NV) = n_M - (n_X + q)}$$

Les chimistes inorganiciens ont pour habitude d'appeler **d^N** un métal ou ion ayant N électrons non liants dans un complexe.

Par exemple ;

- **$[FeCp(CO)_2]^-$** ,

  NENL = 8-1-(-1) = 8, on dit que le $[FeCp(CO)_2]^-$ c'est un complexe d^8.

- **$RuH_2(CO)_4$,**

  NENL = 8-2 = 6, le $RuH_2(CO)_4$ est donc un complexe d^6.

Le NENL = N est important pour définir la réactivité d'un complexe. Ainsi par exemple, un complexe dont le NENL est égal à 0 ne peut être oxydé et les réactions sur le métal seront limitées aux réactifs apportant des électrons.

4. COORDINENCE ou NOMBRE DE COORDINATION, C

C'est le nombre de sites de coordination occupés (c'est le nombre de ligands).

$$NL = n_L + n_X + n_Z$$

C donne une idée sur la géométrie du complexe (voir tableau).

C = NL = 2 géométrie linéaire
C = NL = 3 géométrie trigonale
C = NL = 4 géométrie tétraèdre.

5. REGLE DES 18 ELECTRONS

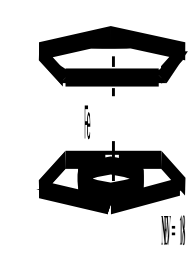
Les métaux de transition se caractérisent par la présence d'une sous-couche d incomplète, la classique règle de l'octet valable en chimie organique est ici remplacée par une règle analogue, dite des 18 électrons. Dans les 2 cas, **il s'agit d'atteindre la configuration électronique stable du gaz rare qui se situe à la fin de la période considérée.**

18 électrons = remplissage des 9 orbitales moléculaires provenant des 9 orbitales atomiques du métal de transition (**1 O.A. s + 5 O.A. d + 3 O.A.p).**

NEV = 18 électrons = saturation de la couche de valence = config. électr. du gaz rare Kr (1ère série de M. de transition), Xe (2ème série), Rn (3ème série).

REGLE DES 18 ELECTRONS: NEV = 18
PLUTOT UNE TENDANCE QU'UNE REGLE

- Tendance forte en haut à droite du tableau périodique: Fe, Co, Ni
et pour presque tous les métaux-carbonyle des métaux de transition



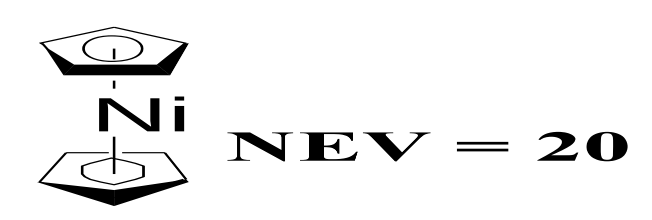
– Les métaux nobles peuvent avoir les N
d'où leurs propriétés catalytiques NEV

Cl PPh3
Rh
Ph3P PPh3

– Les NEV peuvent
souv

– Les métaux de gau
alkyles ou aryles so
Exemple:

– Le maximum pour le NEV est 20
orbitalaire antiliante d'énergie pas



NEV = 20

CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES $ML_nX_p^q$

exemple $[HFe(CO)_4^-]$: NEV = 8 + (4 x 2) + 1 - (-1) = 18

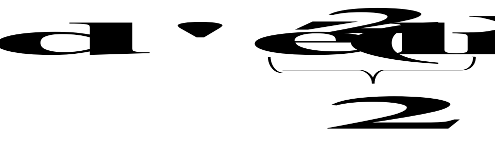
2. Nombre d'Electrons Non Liants (NENL) $= n_T - n_X - q$

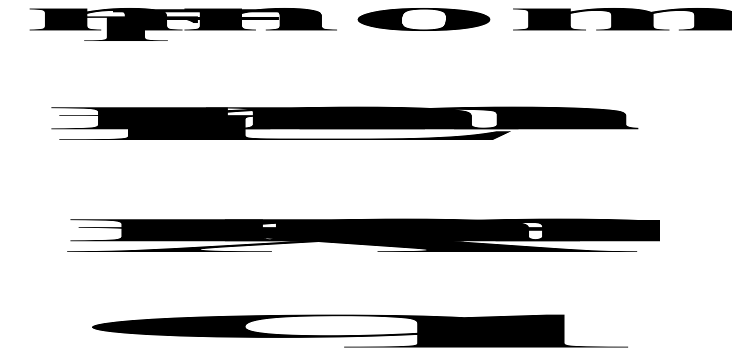
exemple $[HFe(CO)_4^-]$: NENL = 8 - 1 - (-1) = 8

exemple $[HFe(CO)_4^-]$: DO = 1 + (-1) = 0

4. Coordinence (C) $= n_L + p_X$ sauf cas où il y a des ligands X_2 ou X_3.

exemple $[HFe(CO)_4^-]$: C = 4 + 1 = 5





Coordinences et géométries courantes

Coordinence	Polyèdre de coordination	Exemples
2	linéaire	$[CuCl_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$
4	tétraèdre	$[CrO_4]^{2-}$, $[MnO_4]^-$, $[FeCl_4]^-$ $]^-$, $[Ni(CO)_4]$
4	plan-carré	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$
5	bipyramide trigonale	$[CuCl_5]^{3-}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$
5	pyramide à base carrée	$[Ni(CN)_5]^{3-}$, $[Co(CN)_5]^{3-}$
6	octaèdre	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(ox)_3]^{3-}$

EXEMPLES DE CALCULS DES 4 CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES NEV, NENL, DO et C

Toujours mettre, au préalable, le complexe sous la forme $ML_nX_p^q$

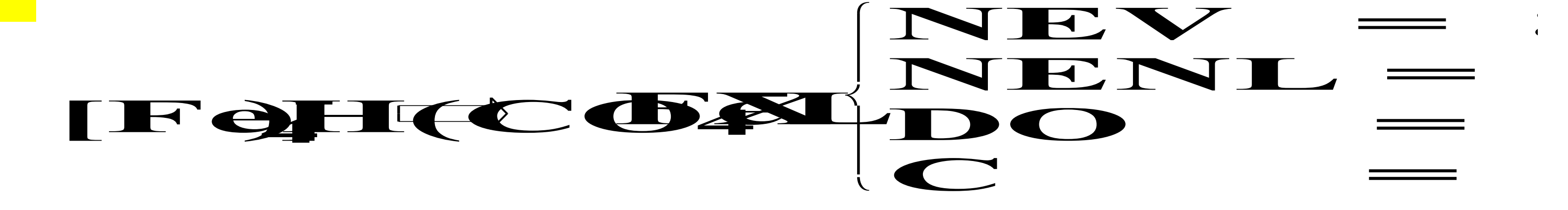
$[Ta(CH_2Ph)_5]$ ⟹ TaX_5

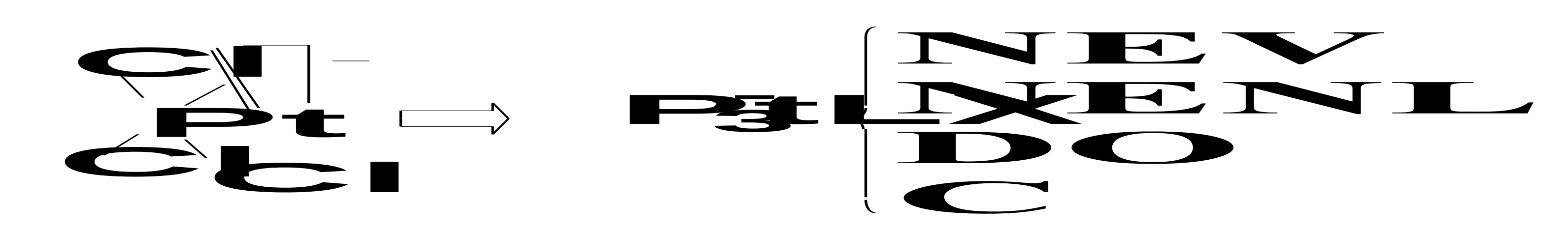
- NEV = 5 + 0 + 5 + 0 = 10
- NENL = 5 - 5 = 0
- DO = 5
- C = 5

❖ Le =O c'est X_2 mais on le compte pour 1 dans la coordinance si il est liée à un seul métal

Re, O, O, O ⟹ ReL_2X_7

- NEV = 7 + 4 +
- NENL = 7 - 7
- DO = 7 + 0
- C





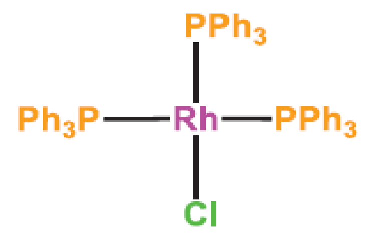
Compter les électrons de valence

type X	type L	type X	type LX	type L_2X
M—X	M—‖	M (allyle)		
η^1	η^2	η^1-allyle	η^3-allyle	η^5-cyclopentadiényle

Ligands communs	Type	Nombre d'électrons
H, halogène, alkyle, aryle, CN, COR, OR, OAc, NR_2 ...	X	1e
Carbènes de Schrock	X_2	2e
CO, NR_3, PR_3, RCN, RNC, carbènes de Fischer, R_2O ...	L	2e
alcène, alcyne ...	L	2e
η^3-allyle	LX	3e
η^4-butadiène	L_2	4e
η^5-cyclopentadiényle	L_2X	5e
η^6-benzène	L_3	6e

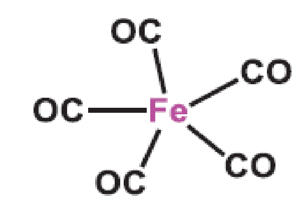
Compter les électrons de valence

complexes neutres :



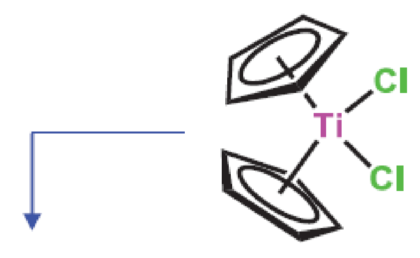
Rh : $5s^2$, $4d^7$ = 9 e
PPh$_3$ = 3 x 2 e
Cl = 1 e

16 électrons



Fe : $4s^2$, $4d^6$ = 8 e
CO = 5 x 2 e

18 électrons

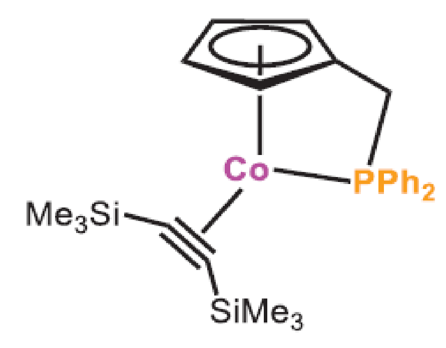


Stable ainsi, pas la place de mettre plus d'électrons, le titane est trop « petit »

Ti : $4s^2$, $3d^2$ = 4 e
Cp : 2 x 5 e
Cl : 2 x 1 e

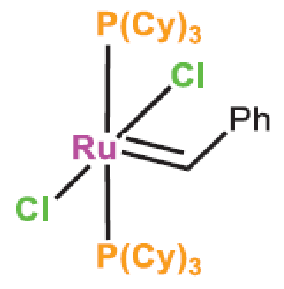
16 électrons

chélate



Co : $4s^2$, $3d^7$ = 9 e
P = 2 e
alcyne = 2 e
Cp = 5 e

18 électrons



Ru : $4s^2$, $3d^6$ = 8 e
Cl = 2 x 1 e
P = 2 x 2 e
carbène = 2 e

16 électrons

Compter les électrons de valence

complexes chargés :

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

composé de $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ et de deux Cl^-

Co : $4s^2$, $3d^7$ = 9 e

N = 5 x 2 e

Cl = 1 e

---

20 électrons

charge 2+ = 2 électrons perdus !

---

18 électrons

Compter les électrons de valence

complexes chargés :

$V(CO)_6^-$

V : $4s^2$, $3d^3$ = 5 e

CO = 6 x 2 e

---

17 électrons

charge – **= 1 électron gagné !**

---

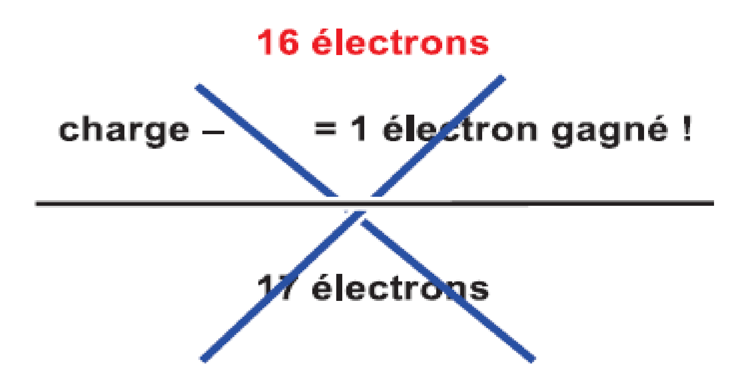
18 électrons

OC, OC, CO, Rh, SO_3] –

Rh : $5s^2$, $4d^7$ = 9 e

CO = 3 x 2 e

Alkyle = 1 e



la charge – ne vient pas du métal, mais du groupement SO_3^-

EXERCICES

complexes	**formalisme**	**NE**	**DO**	**C**	**d^N**
Cp_2TiCl_2	ML_4X_4	16	+4	8	d^0
$Cp_2Ti(CO)_2$	MX_2L_6	18	+2	8	d^2
$Fe(CO)_5$	ML_5	18	0	5	d^8
$RhCl(PPh_3)_3$	MXL_3	16	+1	4	d^8
$Fe(CO)_4^{-2}$	$ML_4^{-2}=MX_2L_4$	18	-2 et non +2!	6	d^{10}
$ReH_2(NO)(PR_3)_3$	MX_3L_4	18	3	7	d^4
$Ni(COD)_2$	ML_4	18	0	4	d^{10}

III. MODE DE LIAISONS DANS LES COMPLEXES



Les liaisons métal-ligand

La liaison métal-ligand possède trois composantes éventuelles :

- **une liaison covalente σ forte** (mise en commun de deux électrons, c'est le minimum vital)
- **une liaison π du ligand vers le métal** (il faut que le ligand possède des doublets inutilisés),
- **Une liaison π du métal vers le ligand** (rétroliaison, il faut que le ligand ait de la place dans ses OM)

Liaisons covalentes σ : 2 points de vue

➢ Soit le métal et le ligand engagent chacun un électron dans la liaison (Liaison covalente)

Ex : M–Cl, M–CH_3, M–H …

➢ Soit le métal se contente de recevoir deux électrons du ligand (liaison dative)

Ex : M←PR_3, M←(alcène), M←(CO), M←(carbène) …

Dans les deux cas, il s'agit d'un recouvrement axial d'orbitales, donc d'une liaison σ.

Les liaisons π du ligand vers le métal s'établissent entre les doublets libres du ligand vers les orbitales d inoccupées du métal. Il s'agit d'un recouvrement latéral d'orbitales, donc d'une liaison π.

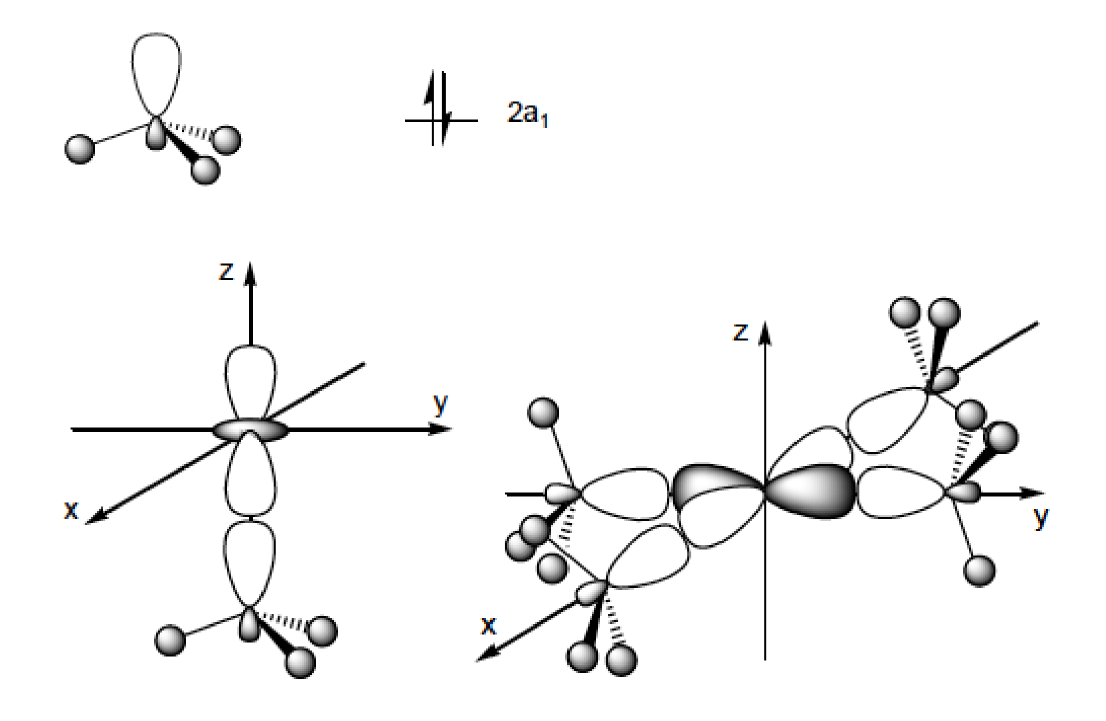
Les rétroliaisons, plus faibles, sont issues de la donation d'électrons du métal vers les orbitales antiliantes du ligand (**modèle de Dewar-Chatt-Duncanson**). Il s'agit d'un recouvrement latéral d'orbitales, donc d'une liaison π.

Les liaisons métal-ligand

I. Recouvrements σ

Les recouvrements de type σ sont situés sur l'axe entre les deux noyaux, généralement à partir d'un doublet non liant du ligand.

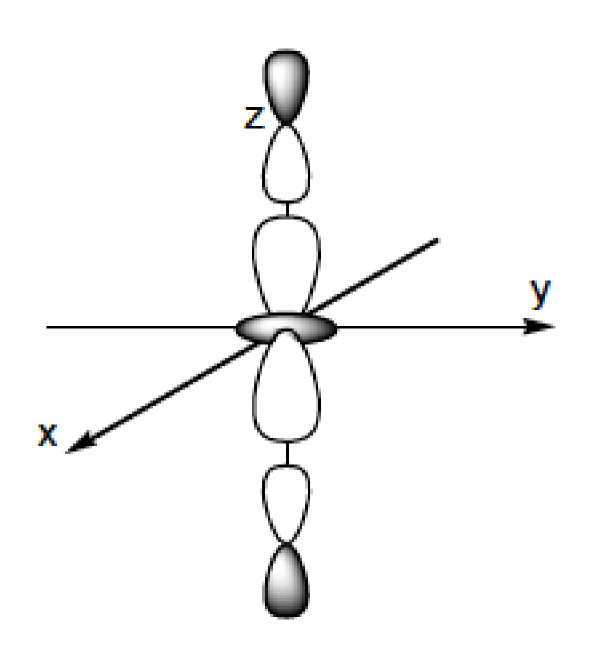
Par exemple, NH_3 : Doublet non liant (HOMO) 2a1 :



On a le même type de recouvrement sur dz^2 et sur dx^2-y^2

Les liaisons métal-ligand

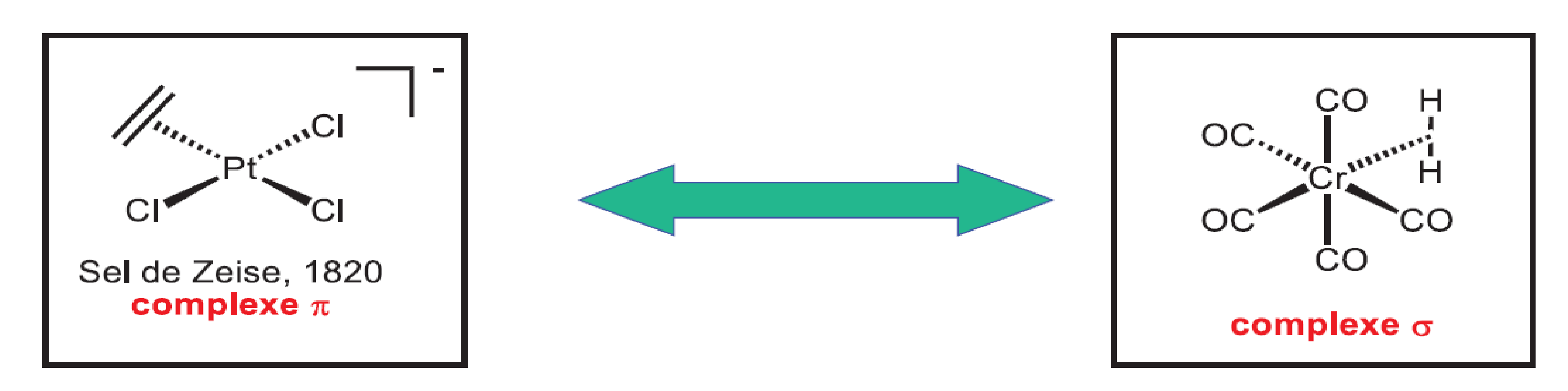
Ce recouvrement σ peut aussi impliquer une orbitale atomique, par exemple une 3p du chlore:



et de même sur dx^2-y^2

Les liaisons métal-ligand

Donc, ne pas confondre :
Complexe σ avec liaison σ, complexe π avec liaison π, π-donneur avec liaison π…



L'éthylène est un ligand grâce à son nuage π.
Le sel de Zeise est donc qualifié de complexe π

Cela ne veut pas dire que la liaison entre le platine et l'éthylène soit une liaison π

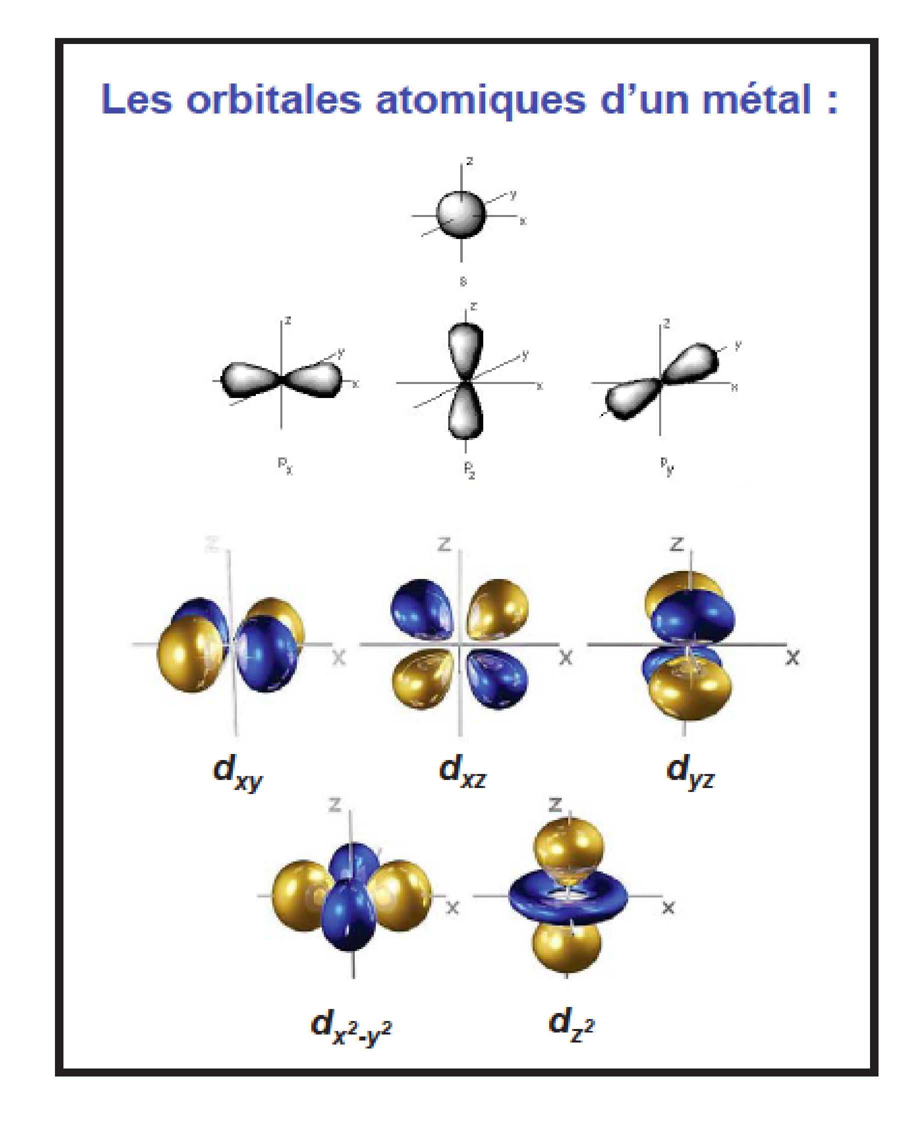
Cette liaison est principalement σ puis π par retroliaison !

La liaison σ H–H sert de ligand !

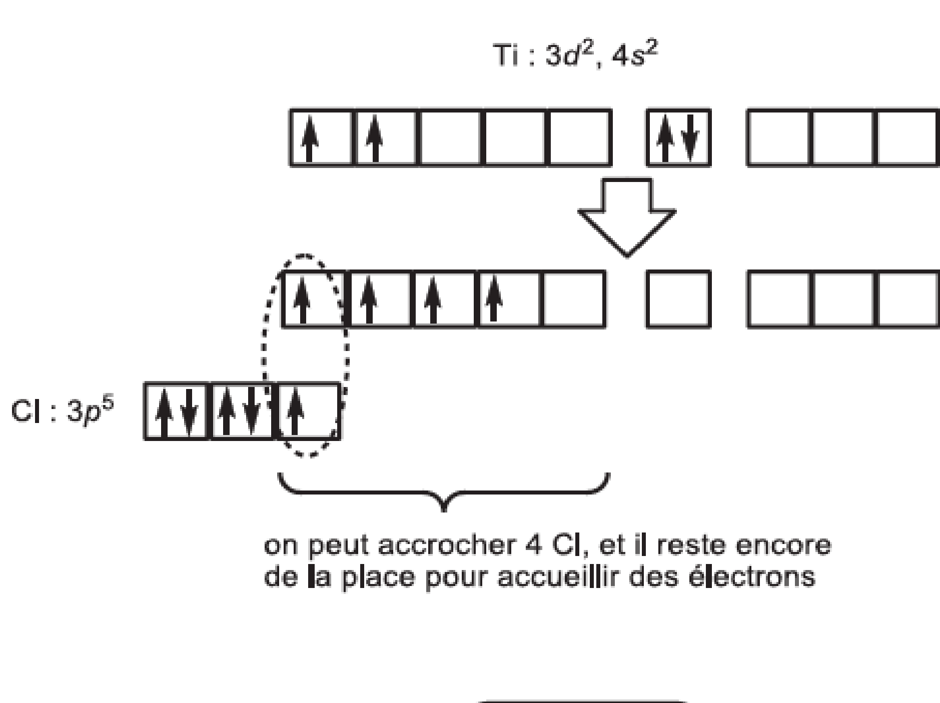
(idem avec liaisons Si–H, C–H, C–X…, ce sont des structures hypovalentes avec des liaisons à ***3-centres 2-électrons***)

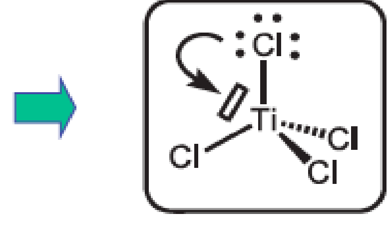
Les liaisons métal-ligand

Un élément de transition est caractérisé par des orbitales *d* partiellement remplies dans au moins un degré d'oxydation.



Ex : liaison Ti–Cl

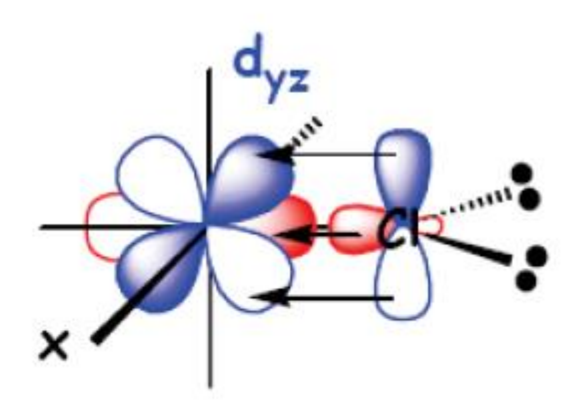




Les liaisons métal-ligand

Liaison M–Cl ($\sigma + \pi$),

les chlorures sont qualifiés de σ,π-donneurs :

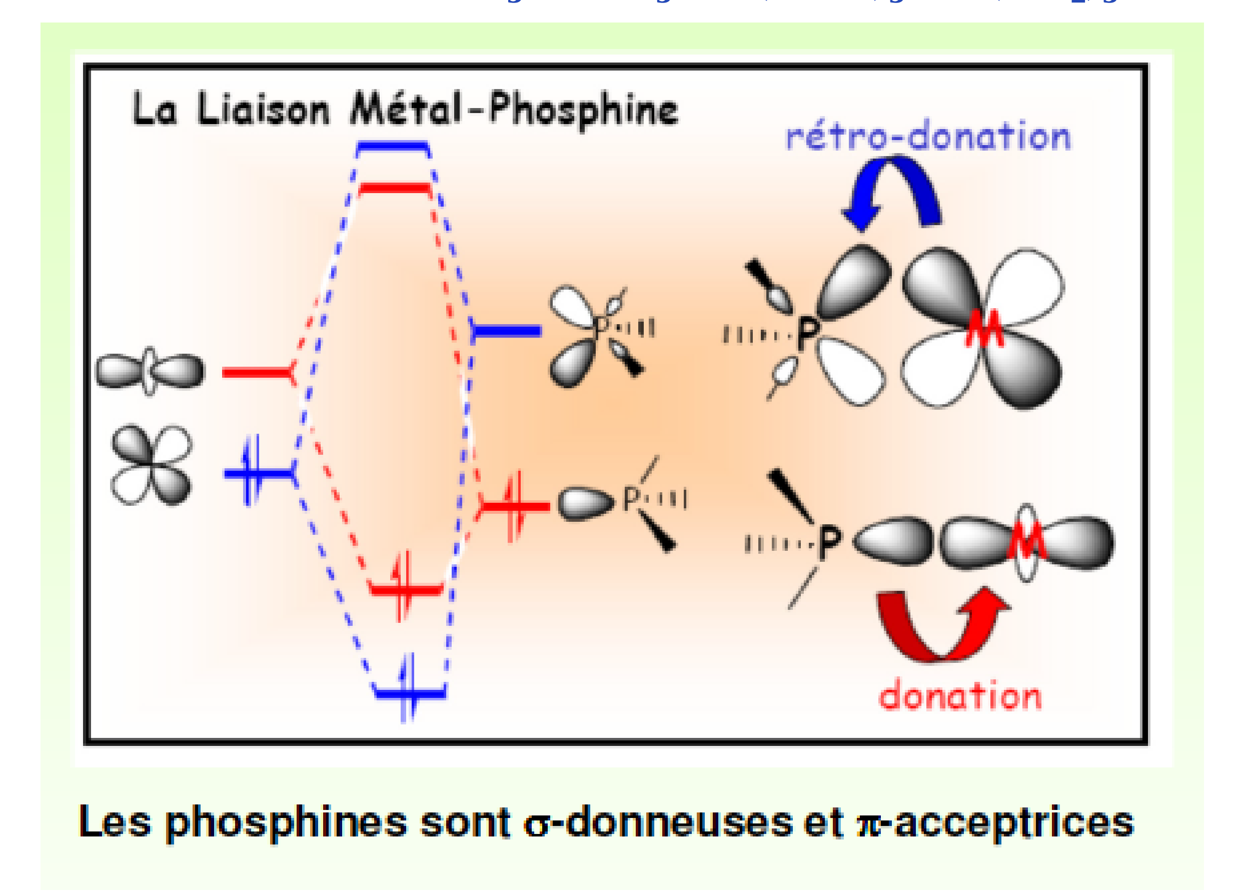


Liaison métal-ligand

les phosphines tertiaires (PR_3) sont donneurs **σ** , mais contrairement à **NR_3**, ce sont aussi des ligands accepteurs π.

Ce caractère accepteur a été attribué aux orbitales d vacantes sur l'atome de phosphore, mais on considère qu'il est plutôt dû principalement aux orbitales σ* associées aux liaisons P-X. Quand **l'EN** de l'élément lié au phosphore augmente, l'énergie de l'orbitale σ* de la liaison diminue et cette orbitale devient plus accessible.

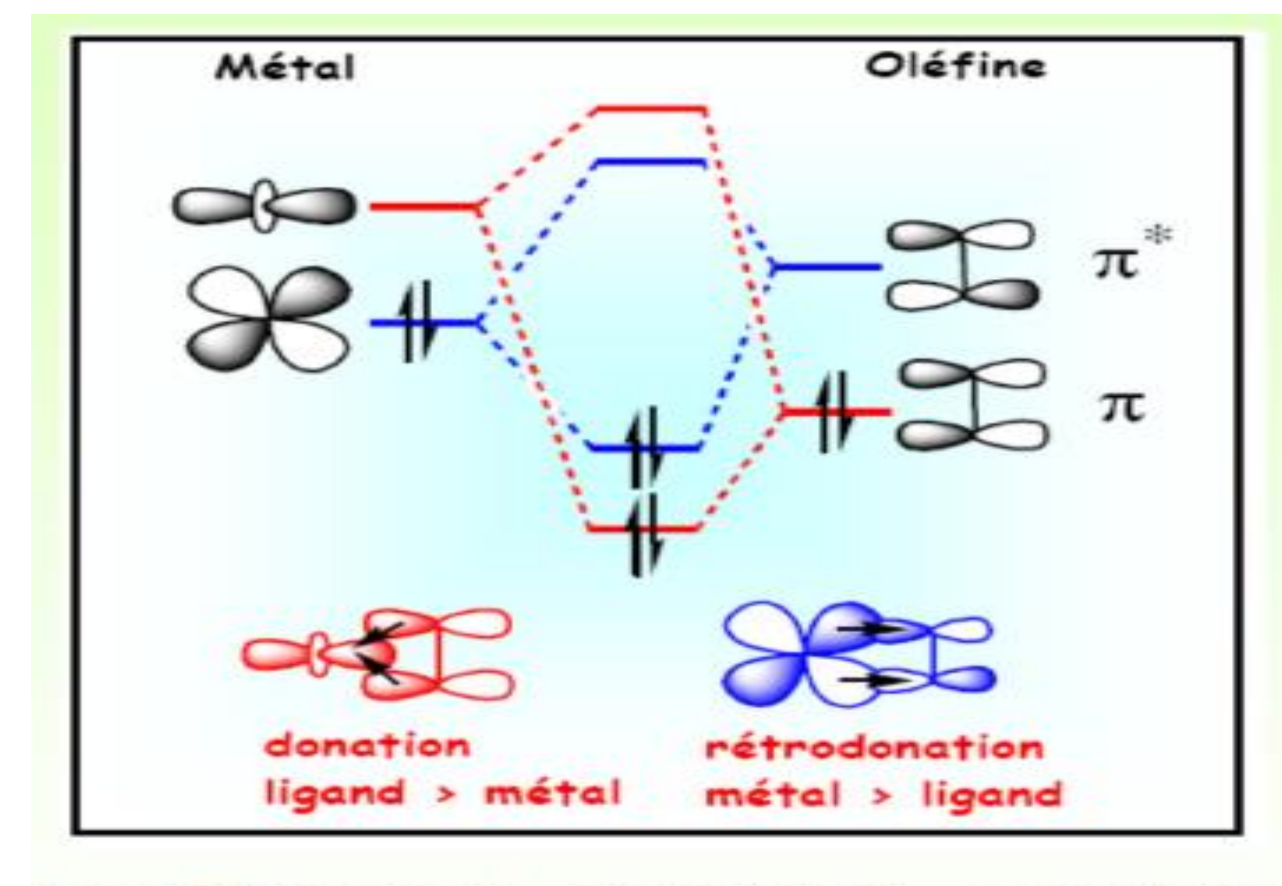
Le caractère accepteur π augmente dans l'ordre : $PMe_3 < PAr_3 < P(OMe)_3 < P(NR_2)_3 < PCl_3 < CO \sim PF_3$



Les phosphines sont σ-donneuses et π-acceptrices

Complexes métal-alcène

La donation entre **M et L** met en jeu la HOMO (π liante) de l'éthylène et une orbitale vacante du métal de symétrie appropriée (dσ). La rétrodonation implique la LUMO (π antiliante) de l'éthylène et une orbitale occupée du métal de symétrie appropriée (dπ).



Les alcènes sont σ-donneurs et π-accepteurs

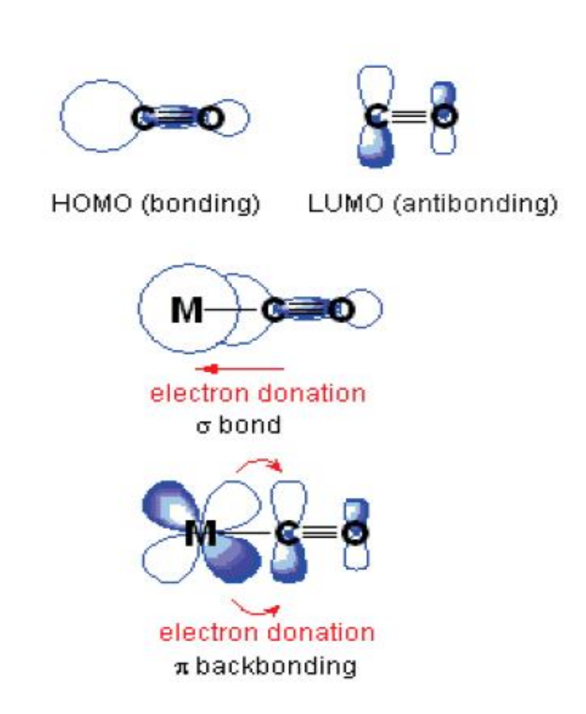
Liaison métal-ligand

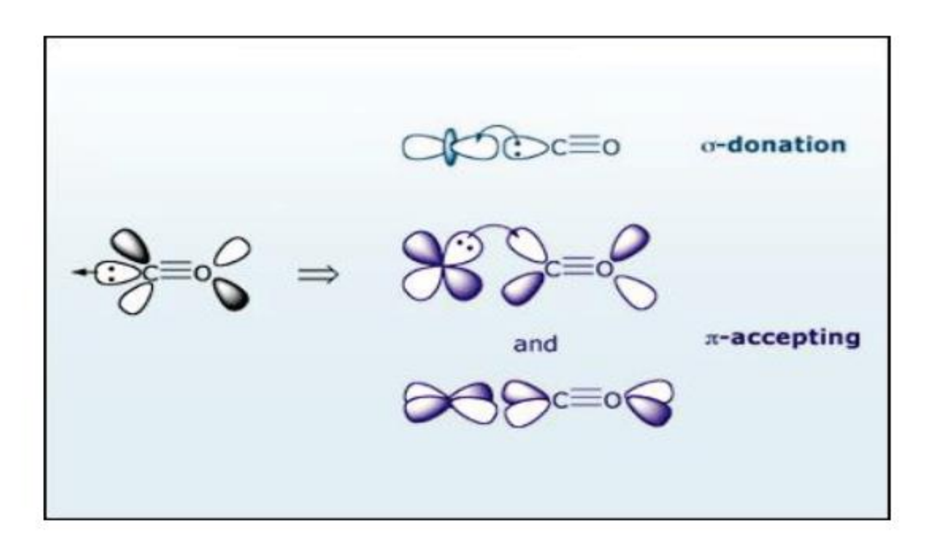
Le ligand CO peut présenter des modes de coordination variés : η^1-CO, μ^2-CO,

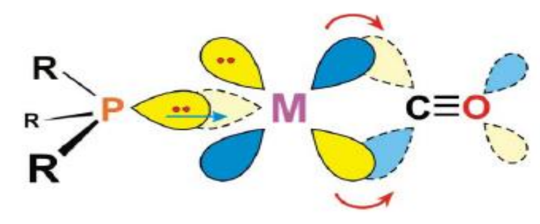
M-CO comporte deux composantes :

- σ par recouvrement entre la HOMO de CO et une OA vacante du métal de même symétrie
- π par recouvrement entre la LUMO de CO et les OA du métal occupées et de même symétrie

Le CO est σ-donneur et π-accepteur





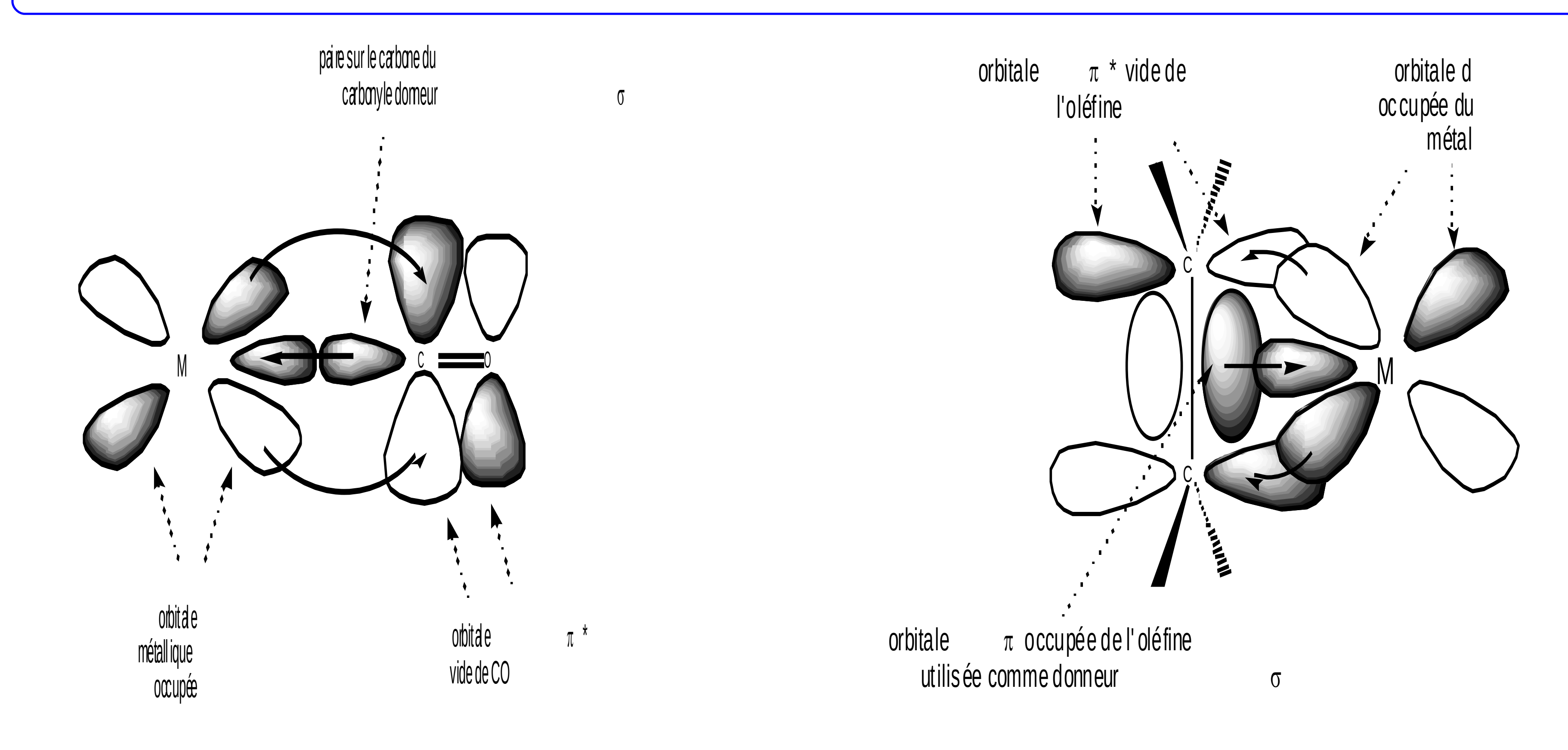


Modèle de Dewar-Chatt-Duncanson

MODES DE LIAISON

- CHIMIE INORGANIQUE ET METAUX ALKYLES: HAUTS DEGRES D'OXYDATION

- CHIMIE ORGANOMETALLIQUE DES COMPLEXES Π: CO, OLEFINES, ARENES, ETC. ONT UN BAS DEGRE D'OXYDATION A CAUSE DU RETOUR Π (CI-DESSOUS) QUI DECHARGE LE METAL D'UNE PARTIE DE SA DENSITE ELECTRONIQUE
(CE FACTEUR N'EST PAS COMPTABILISE DANS LE CALCUL DU NEV)



CONSEQUENCES DE LA LIAISON EN RETOUR

Le métal peut se décharger de sa haute densité électronique procurée par les ligands en effectuant la liaison latérale en retour de ses orbitales d pleines vers les orbitales antiliantes du ligand quand celles-ci sont suffisamment basses. L 'effet retour suit l 'ordre:

CO > oléfines et aromatiques > PR_3 > ligands inorganiques O, N, S

Les ligands inorganiques **O , N et S** n 'ont pas d 'orbitales anti-liantes suffisamment basses, et donc, ne peuvent bénéficier de cette liaison en retour du métal vers le ligand.

***Conséquence*:** le métal ne pouvant se décharger de sa densité électronique par cette méthode n 'a d 'autres choix que de s 'oxyder, donnant des complexes de haut degré d 'oxydation.

***Chimie inorganique*:**
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ stable, mais $[Fe^0(H_2O)_5]$, pourtant à 18 e, n 'existe pas (métal trop riche).

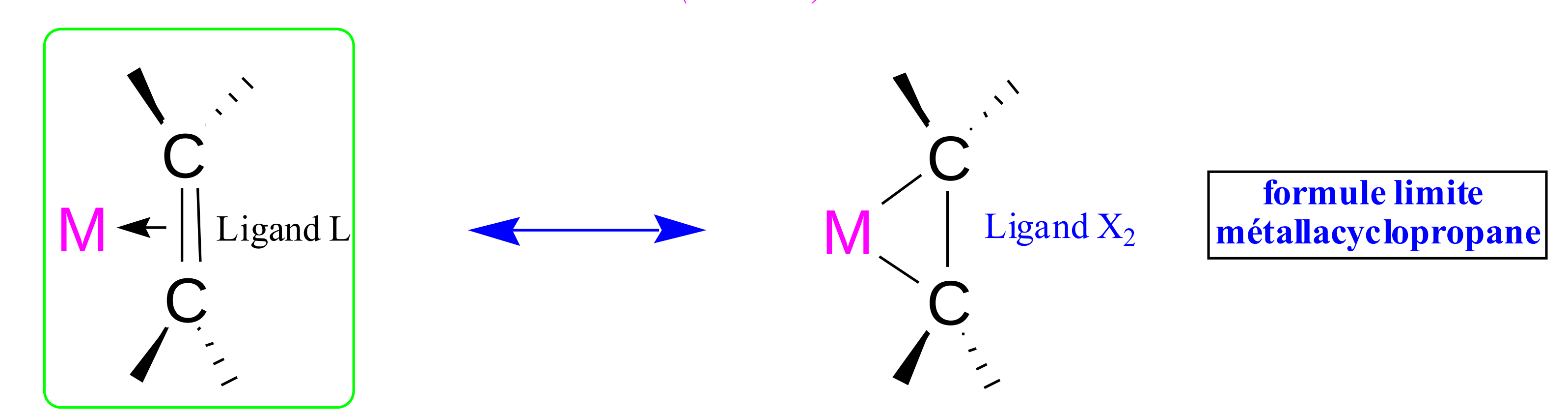
Chimie organométallique:
$[Fe^0(CO)_5]$ est très stable, mais $[Fe^{II}(CO)_6]^{2+}$, bien qu 'à 18 e, n'existe pas (métal trop pauvre).

Remarque: métaux-alkyles sont des organométalliques de haut degré d 'oxydation car, comme pour les complexes inorganiques, il n 'y a pas de liaison en retour. Exemple: $[W^{VI}(CH_3)_6]$

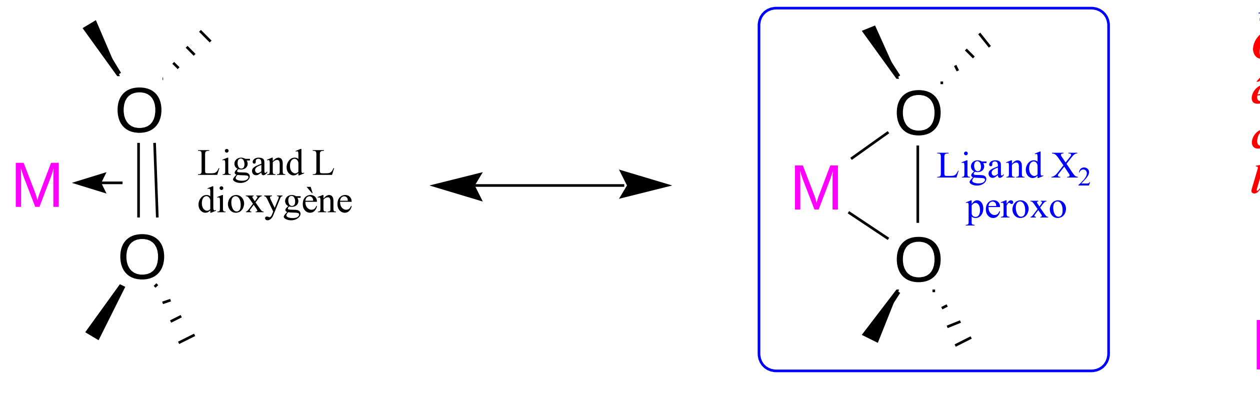


Formules mésomères (limites)

Cette structure limite ayant le plus souvent un poids plus important, on conservera la nomenclature ligand L

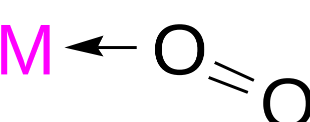


Par contre, pour O_2, les atomes d'oxygène sont très accepteurs. Quand il est lié au métal de la même façon "de côté", O_2 devient ligand X_2, peroxo, c'est à dire que O_2 a oxydé le métal car celui-ci doit maintenant investir 2 electrons dans les liaisons et son DO augmente de 2 unités



Remarque:

O_2 peut aussi être lié "en bout" comme dans l'hémoglobine

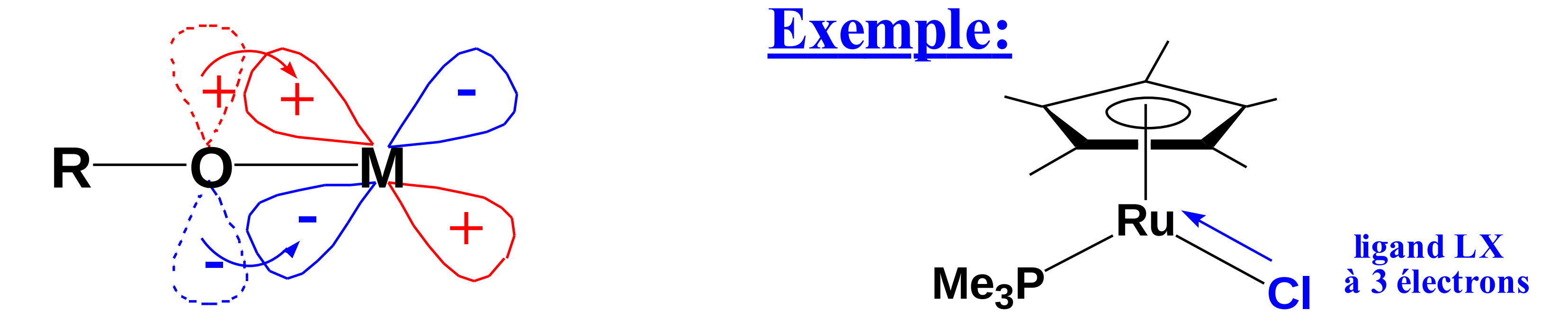


Liaison Π du ligand X vers le métal: X peut devenir LX

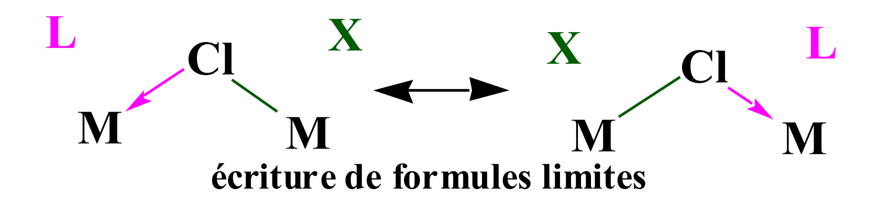
Cl—M **RO—M** **RR'N—M**

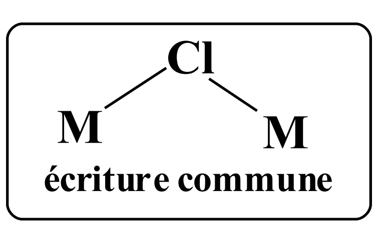
Ces ligands sont déjà des ligands X. Mais si le métal est encore lacunaire, par exemple avec NEV = 16, ces ligands peuvent donner latéralement leur doublet p au métal dans son orbitale d vacante.

***Il deviennent alors, à cette occasion, (seulement) des ligands LX à 3 électrons*.**



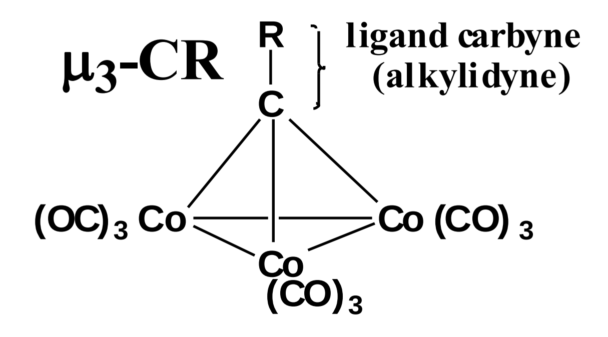
Remarque:
Quand ce type de ligand ponte deux métaux, il est de la même façon ligand LX à 3 électrons pour l'ensemble des 2 métaux.





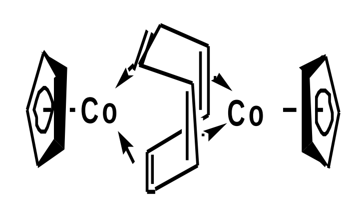
COMPLEXES BI-ET POLYMETALLIQUES

μ_n: nombre <u>n</u> de métaux auxquels un ligand est lié



cluster $[Co_3(CO)_9(\mu_3\text{-}CR)]$

Le carbyne est ligand X pour chacun des 3 Co qui sont aussi ligands X pour les 2 Co voisins.

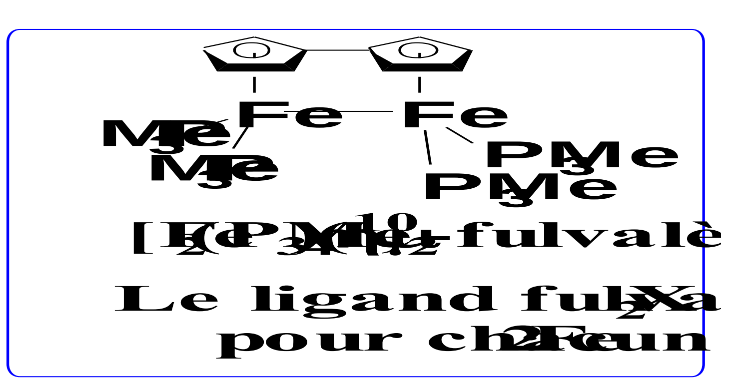


$[Co_2(Cp)_2(\eta^8,\mu_2\text{-cyclooctatétraène})]$

Le ligand COT est ligand L_2 pour chacun des 2 Co

Cl Cl Cl
Pd Pd
Cl Cl Cl

Les ligands X, qu…
deux métaux, de…
pour chaque meta…




REACTIONS ELEMENTAIRES DANS LES COMPLEXES

Réaction élémentaire 1 : *hydrolyse, oxydation*

Souvenez vous,
les réactifs de Grignard sont très sensibles à l'eau …

(ce sont des bases)

… et à l'air

$$RMgX \xrightarrow{H_3O^+} RH$$

$$RMgX \xrightarrow[H_3O^+]{O_2} ROH \text{ ou } ROOH$$

$$RMgX \xrightarrow[H_3O^+]{CO_2} RCO_2H$$

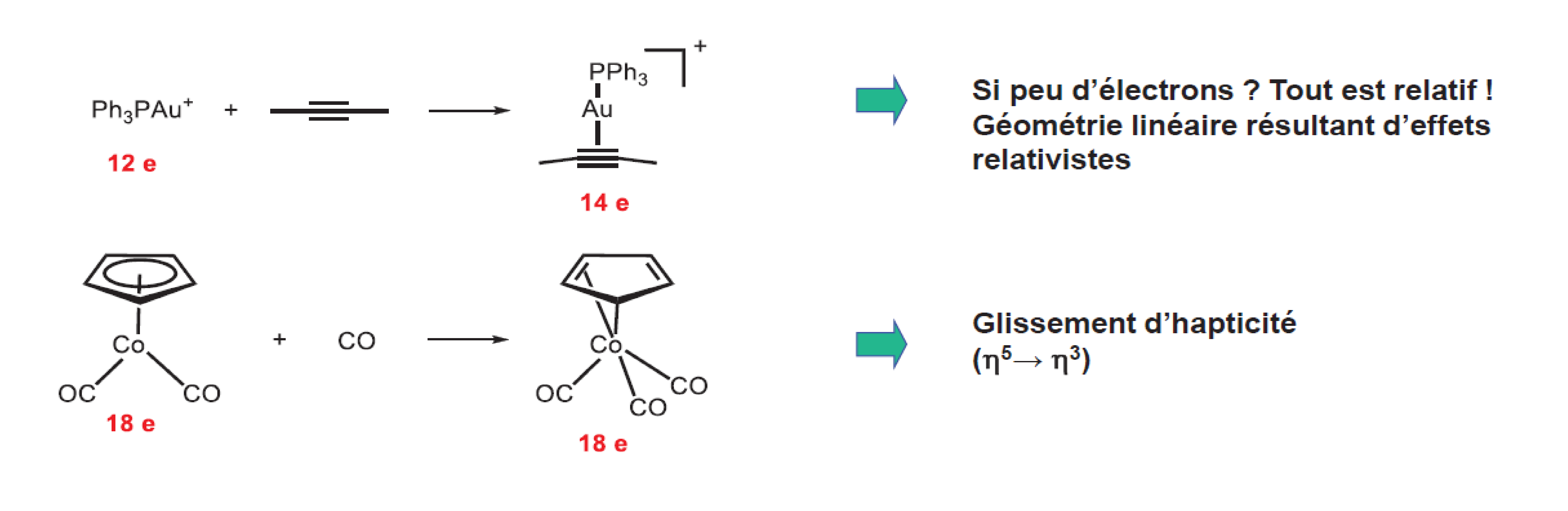
Les mêmes réactions seront observées avec les alkyl-métaux de transition.

La liaison M–C est tout aussi fragile, sauf si elle est protégée cinétiquement

Co
OC
CO_2Me
CO_2Me

Stable à l'air

Réaction élémentaire 2 : *complexation / dissociation*

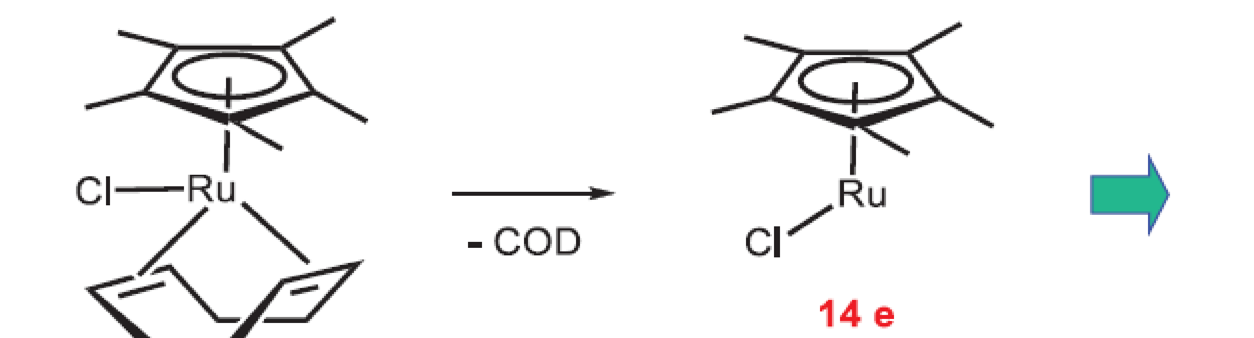


Réaction élémentaire 2 : *complexation / dissociation*

Déjà vu, en voici d'autres :



Avec un peu d'aide …
(chauffage, irradiation)



COD = 1,5-cyclooctadiène

Le Cp pentaméthylé s'écrit Cp* :
le complexe de départ est Cp*Ru(COD)Cl

Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

I- Réactions élémentaires et mécanismes réactionnel

I.1-Echange de ligands :

1. Par paires d'électrons : Ligand de type L :

Il s'agit d'une réaction d'addition (ou de perte) d'un ligand sur un métal de transition qui n'implique pas de changement d'état d'oxydation du centre métallique.

Plusieurs techniques existent pour éliminer un ligand de type L, parmi eux : le chauffage et la photochimie.

En effet deux mécanismes se produisent : l'associatif et le dissociatif

1.1 Mécanisme associatif

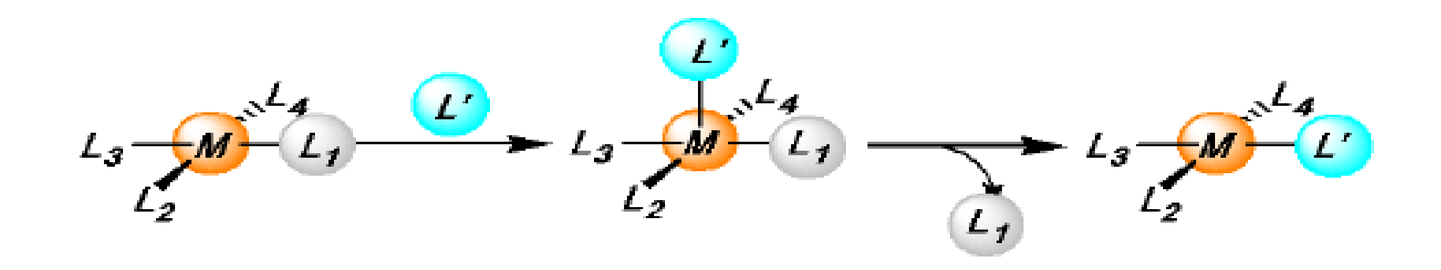
On le rencontre la plupart du temps dans des échanges de ligands des complexes à 16 électrons, les cas classiques étant les complexes d^8 à géométrie plan-carrée de Pd^{II}, Pt^{II} et Rh^{I} .

Le mécanisme et la cinétique (v = k[MLn][L']) sont analogues à ceux de la réaction organique SN_2 et est soumis à « l'effet trans » des ligands :

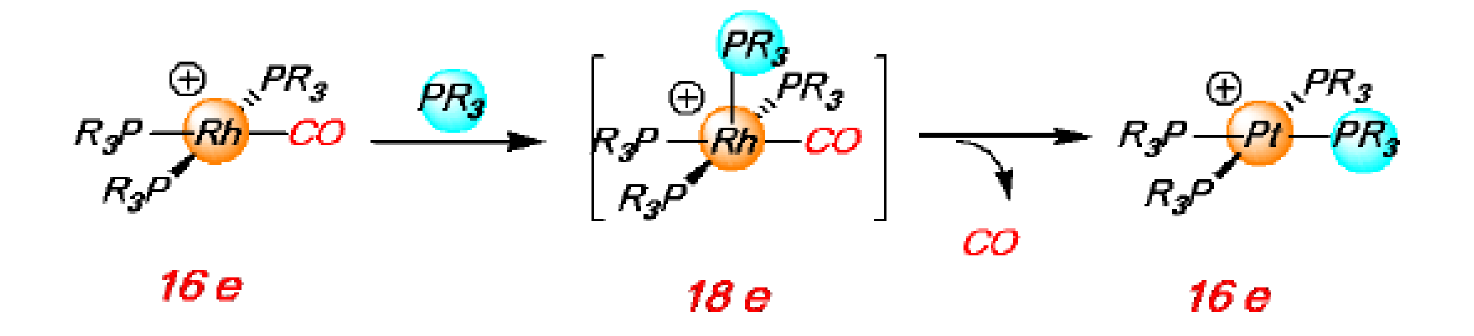
- étape lente : $ML_n + L' \xrightarrow{k} L'ML_n$
- étape rapide : $L'ML_n \longrightarrow L'ML_{n-1} + L$

Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

Mécanisme associatif



Exemple



Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

1-2 Mécanisme dissociatif

C'est le mécanisme que l'on rencontre généralement pour les complexes à 18 électrons :

- étape lente : $ML_n \xrightarrow{K} ML_{n-1} + L$
- étape rapide : $ML_{n-1} + L' \longrightarrow L'ML_{n-1}$

La cinétique est du type : **v = k[MLn]**, comme pour les réactions organiques SN1. L'énergie d'activation est voisine de la force de la liaison M-L et la variation d'entropie d'activation est positive (l'état de transition est moins ordonné que l'état initial). Le mécanisme dissociatif s'applique aux ligands L, mais pas aux ligands X, LX ou L2X. L'échange de ligands impairs ne pourra se faire qu'en mettant en jeu un réactif acide de Lewis tel que AlCl3 ou « Ag+ » capable d'arracher X-, LX- ou L2X-.

1-3 Echanges de ligands photochimique

Cette technique est particulièrement utilisée, principalement à partir des complexes métal-carbonyle et métal-arène. L'irradiation a pour effet de propulser un électron d dans le niveau dσ de caractère antiliant par rapport à la liaison M-CO. Dans ces conditions, la dissociation est plus rapide que le retour à l'état fondamental. Le ligand CO est alors remplacé par un ligand L faiblement lié comme une molécule de solvant (i.e. THF).

$$[W(CO)_6] \xrightarrow[THF]{h\nu} [W(CO)_5(THF)] + CO \xrightarrow[THF]{L} [W(CO)_5(L)] + THF$$

Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

$$M\text{-}L + L' \longrightarrow M\text{-}L' + L$$

ex: $[Fe(CO)_5] + PPh_3 \longrightarrow [Fe(CO)_4(PPh_3)] + CO$

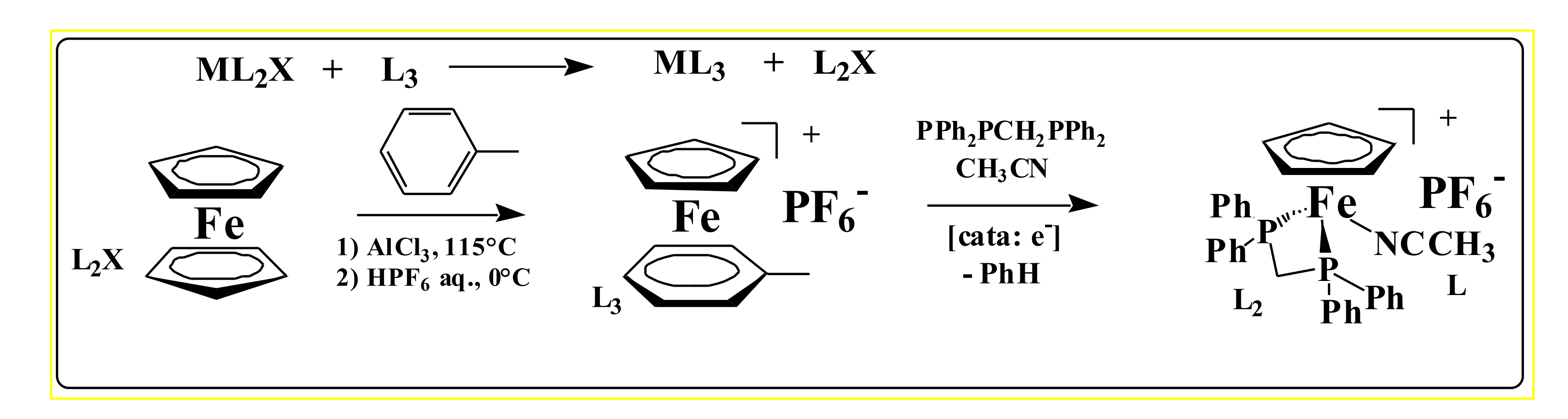
$$M\text{-}X + X' \longrightarrow M\text{-}X' + X$$

ex: $[FeCp(CO)_2Cl] \xrightarrow{NaBH_4} [FeCp(CO)_2H]$

$$M\text{-}X + L \longrightarrow M\text{-}L^+ + X^-$$

ex: $[FeCp(CO)_2Cl] + PPh_3 \xrightarrow{AgPF_6} [FeCp(CO)_2(PPh_3)]^+ PF_6^- + AgCl\downarrow$

$$ML_2X + L_3 \longrightarrow ML_3 + L_2X$$



Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

Il s'agit soit d'une combinaison de complexation et de dissociation …

$Cr(CO)_6$ → (- CO) $Cr(CO)_5$ → (MeCN) $Cr(CO)_5(MeCN)$ **dissociatif (type S_N1)**

18 e — 16 e — 18 e

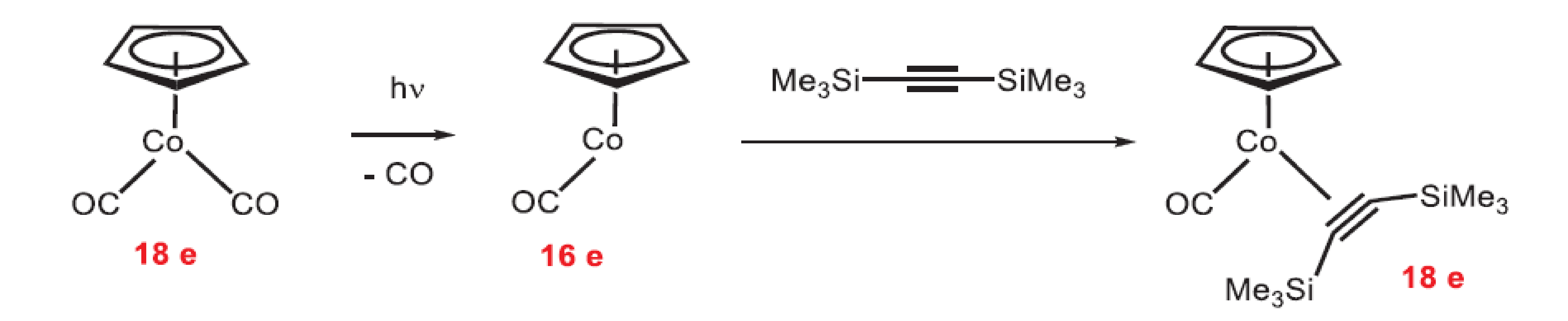
$(C_2H_4)_2PdCl_2$ → (CO) $(C_2H_4)_2(CO)PdCl_2$ → (- C_2H_4) $(C_2H_4)(CO)PdCl_2$ **associatif (type S_N2)**

16 e — 18 e — 16 e

(peut être concerté)

Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

… avec au besoin un coup de pouce (chauffage, irradiation, métathèse d'anion), …



Ph_3PAu—Cl + $AgSbF_6$ → (- AgCl) $[PPh_3Au]^+$ SbF_6^- → $[PPh_3Au(\text{alcyne})]^+$

14 e
12 e
14 e

Réaction élémentaire 3 : *échange de ligands*

… soit le résultat d'une **transmétallation** : un ligand passe d'un métal à un autre.

M–X + m–R → M–R + m–X

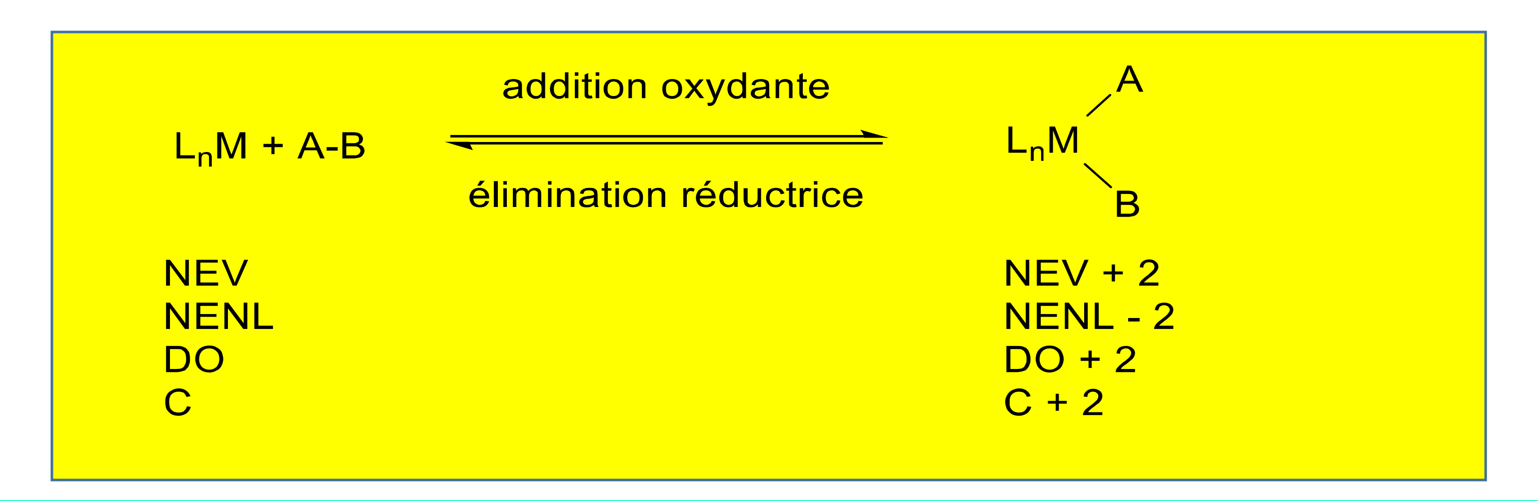
X = bon groupe partant (halogène, OTf …)
m = Li, Mg, Zn, Sn, Al, B …

Ex : $\mathbf{WCl_6 + 6\ AlMe_3 \rightarrow WMe_6 + 6\ AlClMe_2}$

$$Cp_2Zr(Cl)_2 + 2\ EtMgBr \longrightarrow Cp_2Zr(Et)_2 + MgBr_2 + MgCl_2$$

Réaction élémentaire 4 : Addition oxydante et élimination réductrice

L'addition oxydante d'un substrat A-B par un complexe MLn consiste pour le métal à couper la liaison entre A et B pour former deux liaisons M-A et M-B, A et B devenant ligands X pour le métal. La réaction inverse, l'élimination réductrice, consiste à produire une molécule A-B à partir de deux ligands X du métal que sont A et B dans le complexe M(A)(B) :



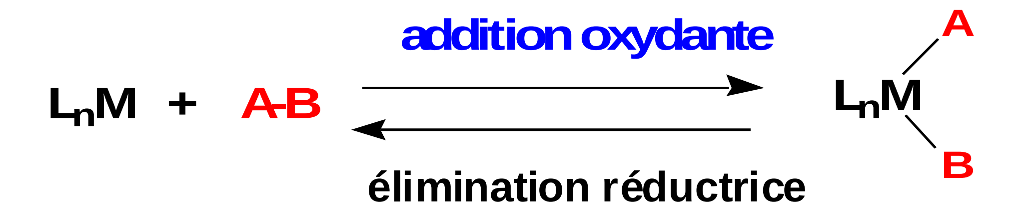
A-B = H_2, R_3SiH, R_3SnH, R_3Sn-SnR_3, RH, ArH, RSH, RSSR, HX, RX, ArX, X_2, CCl_4, $CHCl_3$, CH_2X_2, RCOX, RSO_2X

Ph_3P PPh_3 Rh Ph_3P Cl → (H–$SiEt_3$, - PPh_3) → Ph_3P Rh H $SiEt_3$ Ph_3P Cl → Ph_3P H *cis* Rh $SiEt_3$ Ph_3P Cl

Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

L' ADDITION OXYDANTE

Une réaction essentielle en catalyse



NEV (pas plus de 16)	NEV + 2
NENL (au moins 2)	NENL + 2
DO (assez bas)	DO + 2
C (pas plus de 4)	C + 2

Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

Les variations des caractéristiques du complexe notées ci-dessus imposent des contraintes pour réaliser la réaction. Le complexe subissant l'addition oxydante doit avoir :

- ✓ au plus 16 électrons de valence (règle des 18 électrons)
- ✓ au moins 2 électrons non liants qui seront consommés dans la formation des 2 liaisons avec A et B
- ✓ un bas degré d'oxydation (puisque ce degré est appelé à monter de 2 unités au cours de la eŕaction)
- ✓ une coordinence au plus égale à quatre (les complexes plan-carrés sont des candidats idéaux car ils produisent des complexes octaédriques).

II-1-2 Ligands non électrophiles non « cassants »mécanisme concerté à 3 centres

Les réactions classiques sont celles concernant l'addition oxydante de RH (R = H, alkyle, SiMe3) sur des complexes à 16 électrons.

A–B

16 M(0) → [16 M(0)] → 16 M(II)

La cinétique est du 2nd ordre (v = k [MLn][A-B]) et l'entropie d'activation est négative, ce qui correspond à un état de transition ordonné.

Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

LA PROTONATION ET L'ALKYLATION DU METAL: UNE ADDITION OXYDANTE DE TYPE SPECIAL

qui peut être vue comme une réaction électrophile sur le métal ou même une substitution nucléophile de X^- par le métal!

$[Na^+]_2[Fe^{-II}(CO)_4]^{2-}$ + H^+X^- ⟶ $[Na^+][H\text{-}Fe^0(CO)_4]^-$ + Na^+X^-

18e⁻ (réactif) — 18e⁻ (produit)

hydrure métallique

Réactif de Collman obtenu par réduction biélectronique de $[Fe(CO)_5]$ par 2 Na

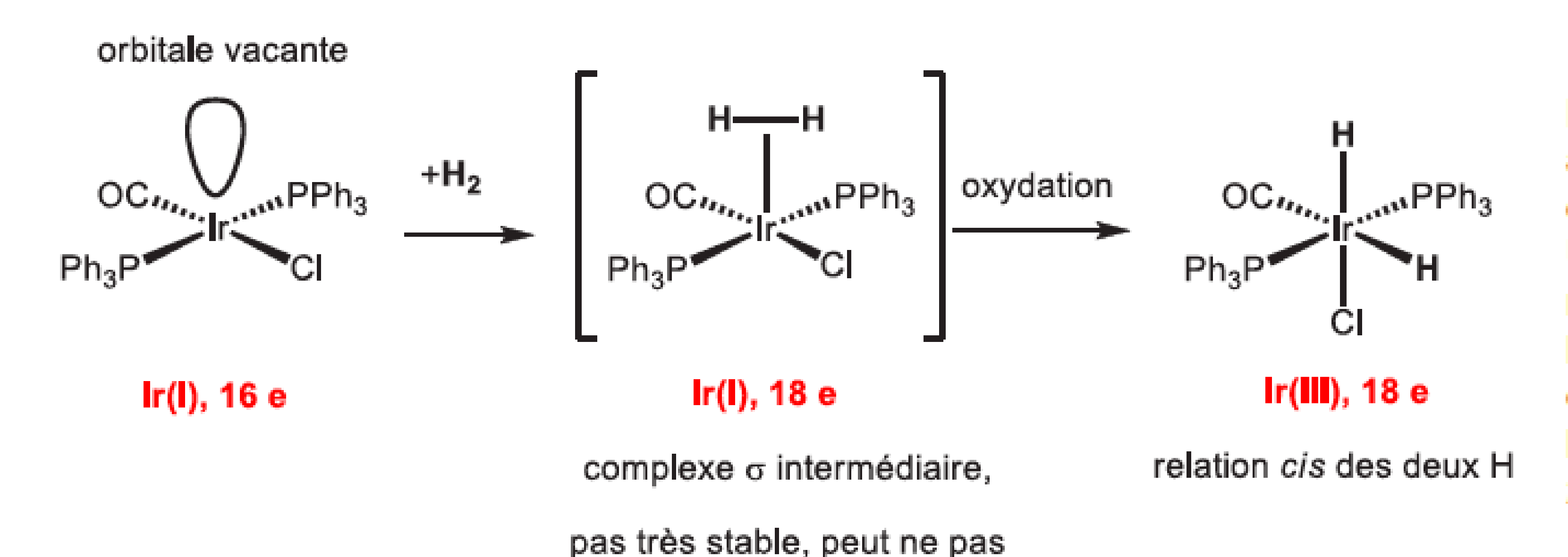
La protonation des anions $M(CO)_n^-$ est une méthode de synthèse simple des hydrures métalliques $H\text{-}M(CO)_n$

$[Na^+]_2[Fe^{-II}(CO)_4]^{2-}$ + CH_3I ⟶ $[Na^+][CH_3\text{-}Fe^0(CO)_4]^-$ + Na^+I^-

	Réactif	Produit
NEV	18	18
NENL	10	8
DO	-2	0
C	4	5

Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

- Il faut des électrons *d* sur le métal pour que ça marche, oubliez les d^0 …
- Composés non ou faiblement électrophiles clivables : H_2, SiH, NH, CH, CC, SS, CX …



pas très stable, peut ne pas exister comme intermédiaire

L'orbitale σ de H_2 interagit avec une orbitale vacante du métal.
Une orbitale pleine du métal interagit avec l'orbitale σ* de H_2, d'où un affaiblissement de la liaison conduisant *in fine* à sa rupture

Ph3P, PPh3, Rh, Ph3P, Cl — H–SiEt3, - PPh3 → H, SiEt3, Rh, Cl → H, *cis*, Ph3P, Rh—SiEt3, Ph3P, Cl

Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

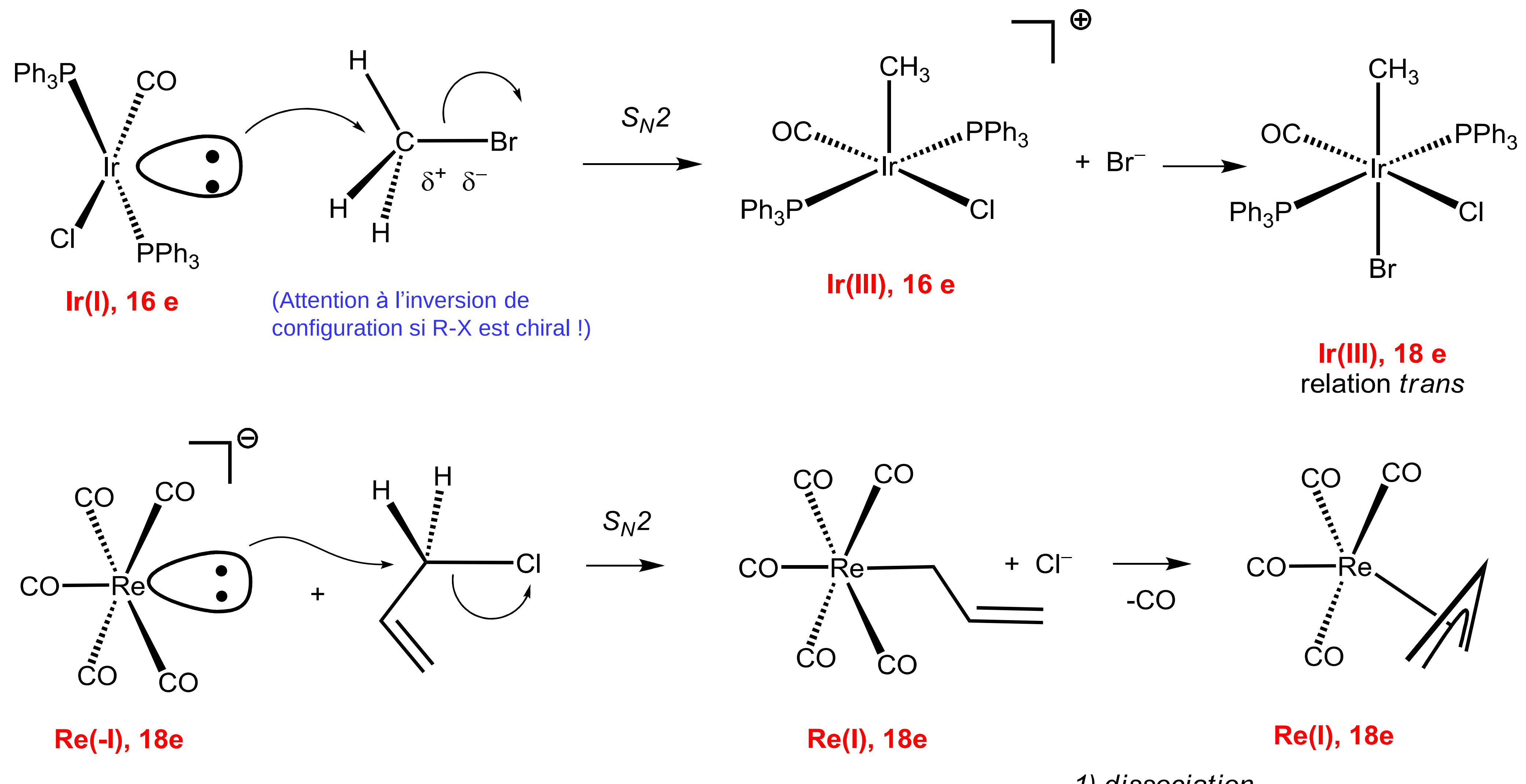
Ligands électrophiles (mécanisme polaire)

- Le mécanisme SN2 : S'appliquant aux substrats RX fortement polaires, ce mécanisme présente toutes les caractéristiques classiques de la réaction SN2 organique : cinétique de 2nd ordre, entropie négative d'activation, accélération par les solvants polaires, les bons groupes partants (Ts > I > Br > Cl) et la meilleure nucléophilie du métal, inversion de configuration sur l'atome de carbone :

$$L_3Pd: + PhCH(H)\text{-}X \longrightarrow [L_3Pd\text{-}CH(Ph)(H)]^+ + X^- \xrightarrow{-L} L_2XPd\text{-}CH(Ph)(H)$$

L'intermédiaire étant cationique, l'anion X^- peut ensuite attaquer en cis ou en trans par rapport à R (dans le cas d'un complexe à 18 électrons, le complexe libère un ligand L pour avoir un site vacant).

• **Composés électrophiles :** X_2 (X = halogène), O_2, RX (X = gpt partant : halogène, OTf, OTs …)



Réaction élémentaire 4 : *addition oxydante*

$PdCl_2$

NMe$_2$ — H → NMe$_2$ — $PdCl_2H$ → (- HCl) NMe$_2$ — Pd — Cl

orthométallation

Rh — Me_3P → (Δ) Rh — Me_3P

Les aryl–X et vinyl–X (X = halogène, OTf …) entrent également dans cette catégorie :

tBu_3P—Pd—$PtBu_3$ → (- $PtBu_3$) tBu_3P—Pd → (PhI) [tBu_3P—Pd—(I—Ph)] → tBu_3P—Pd(I)(Ph)

Pd(0), 14e

très encombré !

Pd(0), 12e

existence fugace

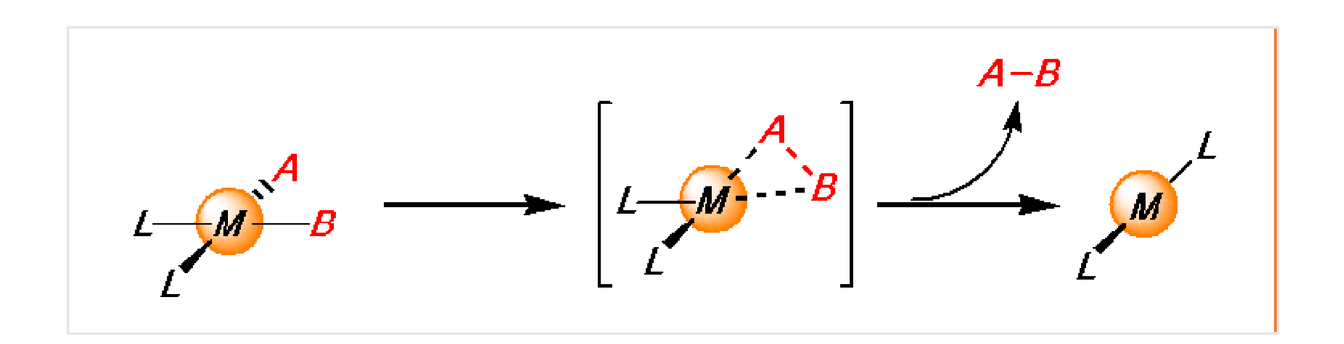
Pd(0), 14e

Pd(II), 14e

Réaction élémentaire 5 : *élimination réductrice*

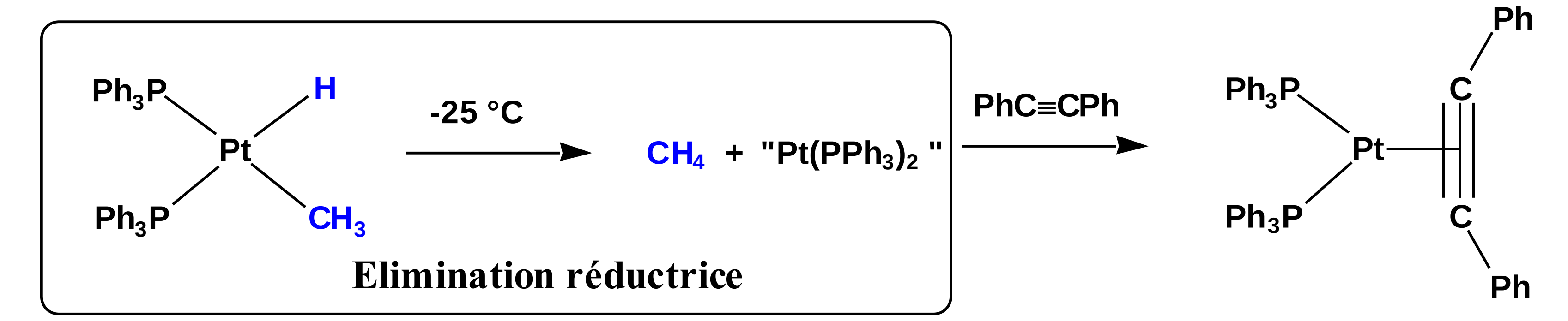
C'est la réaction inverse de l'addition oxydante combinant perte de ligand et réduction du centre métallique (gain de deux électrons).

L'élimination réductrice est favorisée par les hauts degrés d'oxydation, l'oxydation ou la protonation du métal et l'encombrement stérique autour du métal.



Elle concerne en priorité la formation de liaisons C-H ou C-C d'alcanes à partir d'un ligand H et d'un ligand alkyle ou, encore mieux, acyle ou 2 ligands alkyles respectivement. Elle joue un rôle essentiel en catalyse puisqu'elle permet la formation du produit final de la réaction et son élimination irréversible de la sphère de coordination du métal, le plus souvent par le mécanisme concerté.

Exemples



Elimination réductrice à partir de deux métaux:
c'est un modèle de catalyse hétérogène sur surface métallique:

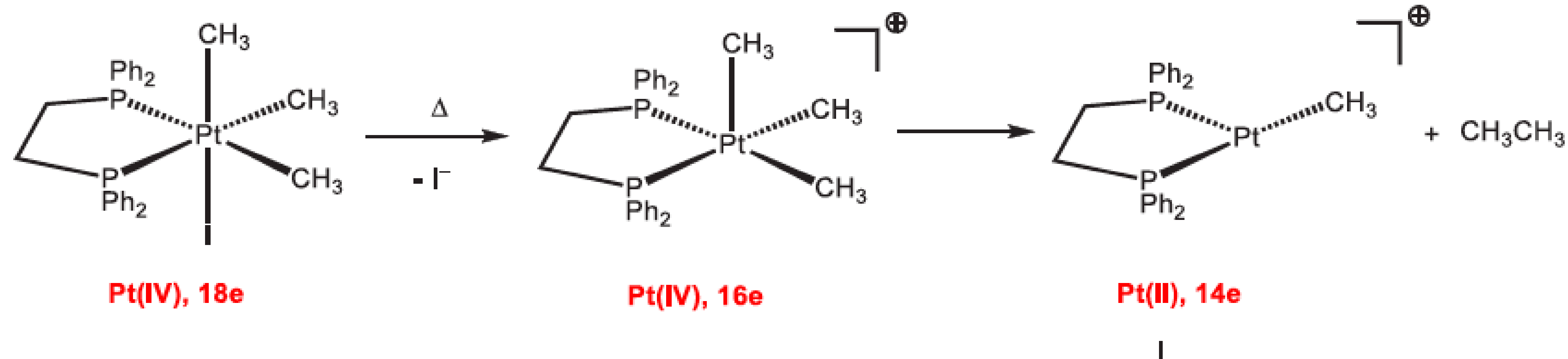
$(CO)_4Os(CH_3)\text{—}Os(CO)_4(CH_3) \xrightarrow{\Delta} (CO)_4Os(\mu\text{-}CH_2)Os(CO)_4 + CH_4$

$H_3C\text{—}I$

$L_4M: + H_3C\text{—}I \longrightarrow [L_4M\text{—}CH_3]^+ + I^- \longrightarrow L_4M(CH_3)I$

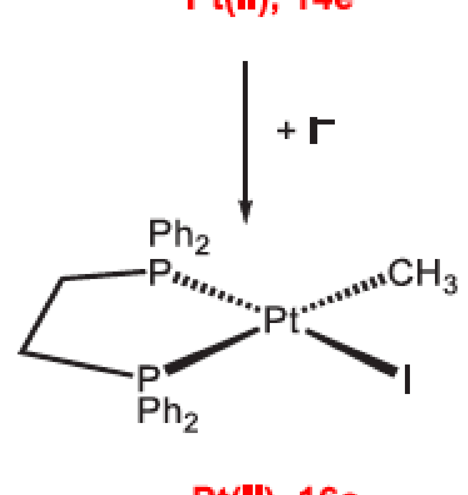
Réaction élémentaire 5 : *élimination réductrice*

C'est l'inverse de l'addition oxydante, le métal peut avoir envie de récupérer des électrons perdus …



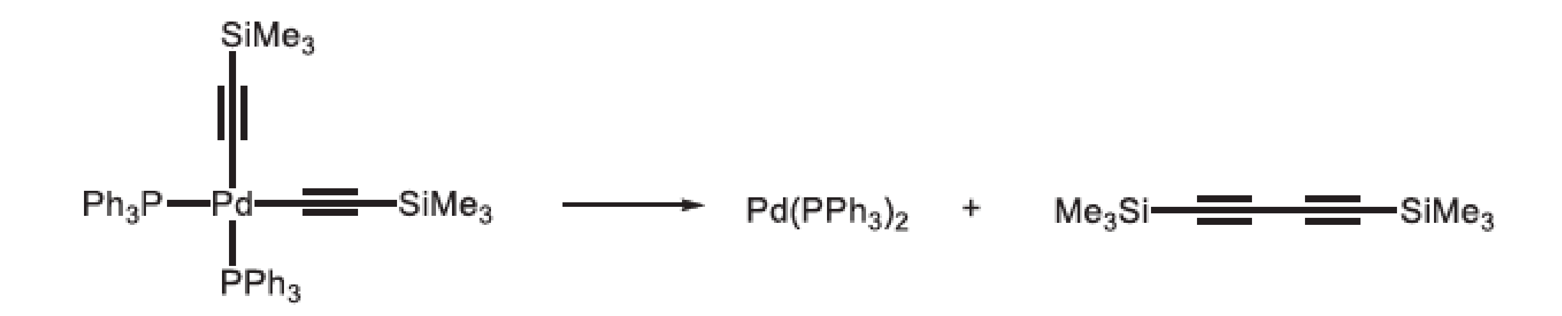
… donc il doit en manquer
(degré d'oxydation élevé, faible nombre d'électrons)

De plus, les ligands éliminés doivent être en relation *cis*
et la liaison créée doit être forte (C–C par exemple)



Réaction élémentaire 5 : *élimination réductrice*

Autres exemples …



ClCp*Ru → Cp*RuCl +

(Ph3P)2ClRh → RhCl(PPh3)2 +

O

O

Réaction élémentaire 6 : Insertion et Extrusion ou β–élimination

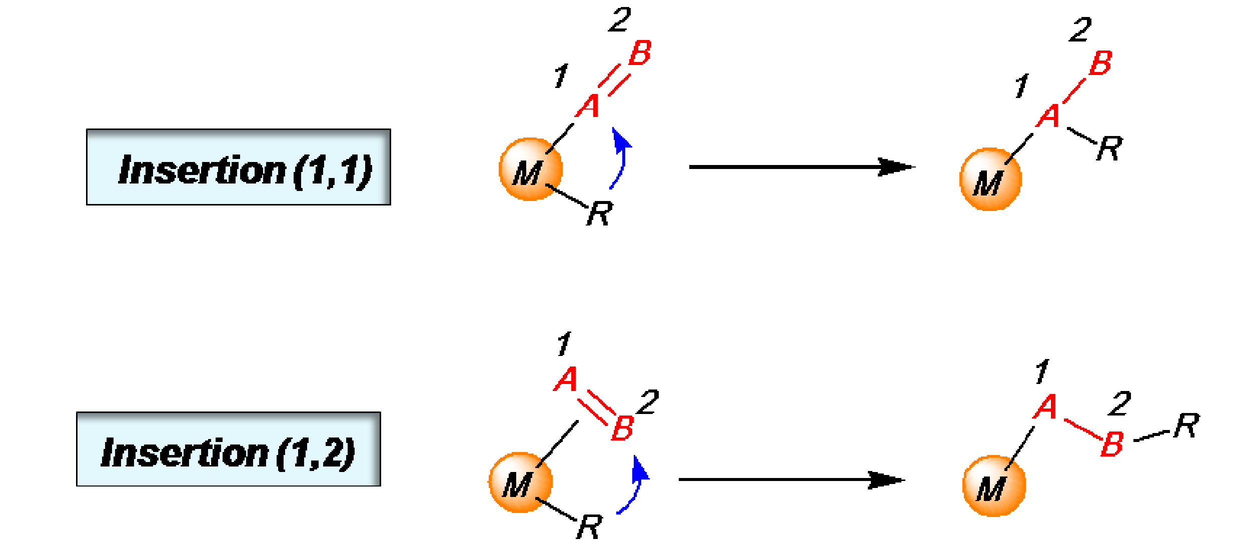
L'insertion d'une molécule insaturée (potentiellement ligand L) dans une liaison M-R (R = ligand X : H, alkyle, hydroxyle, alcoxyle, amino...), est un processus très répandu.

La réaction d'insertion conduit à une nouvelle entité M-L-X par formation d'une liaison covalente entre L et X.

Le nouveau ligand X' est un ligand radicalaire à 1 électron, comme X. Elle s'accompagne d'une diminution de deux unités du NEV et d'une unité de la coordinence C (libération d'un site de coordination), le NENL et le degré d'oxydation DO restant inchangé.

La réaction inverse s'appelle l'extrusion ou β-élimination.

Deux types d'insertion sont possibles



Réaction élémentaire 6 : *insertion*

❑ *Mécanisme d' insertion-1,1 et migration (CO)*

Le monoxyde de carbone, ligand η1, conduit à une insertion-1,1, c.-à-d. pour laquelle, dans le produit d'insertion, le métal et le fragment X (X = alkyle) sont tous deux liés au premier atome du ligand CO, l'atome de carbone (métal-acyle).

$$\underset{\displaystyle X}{\overset{}{M}}-C\equiv O \xrightarrow{\text{1,1 insertion}} M-\underset{\displaystyle \|\atop O}{C}-X$$

- ❖ L'insertion de CO dans la liaison métal-alkyle est en fait une migration du ligand alkyle positionné en cis par rapport au CO, d'où le nom d'insertion migratoire.

- ❖ La réaction est d'autant plus rapide que le ligand extérieur est meilleur nucléophile, elle est aussi considérablement accélérée par les facteurs rendant le métal plus électrophile.

- ❖ Généralement, l'insertion de CO dans les liaisons M-H, M-COR et M-CF3 n'est pas favorable thermodynamiquement.

Exemple

Réaction élémentaire 6 : *Insertion*

Formation d'une liaison forte (généralement C- C), par couplage de deux ligands.

Cette opération crée une lacune électronique

OC, CO, CO, OC, CH$_3$, CO — Mn — Mn(I), 18e ⇌ O, CH$_3$, OC, CO, OC, CO — Mn — Mn(I), 16e —(+L)→ O, CH$_3$, OC, CO, OC, L, CO — Mn — Mn(I), 18e

Elle peut avoir lieu dans deux sens :

Migration :

O, C, OC, CO, OC, CH$_3$, CO — Mn — Mn(I), 18e ⇌ O, CH$_3$, OC, CO, OC, CO — Mn — Mn(I), 16e

implique un ligand anionique qui effectue une attaque nucléophile sur un ligand neutre

Dans tous les cas les ligands concernés doivent se trouver en relation *cis*

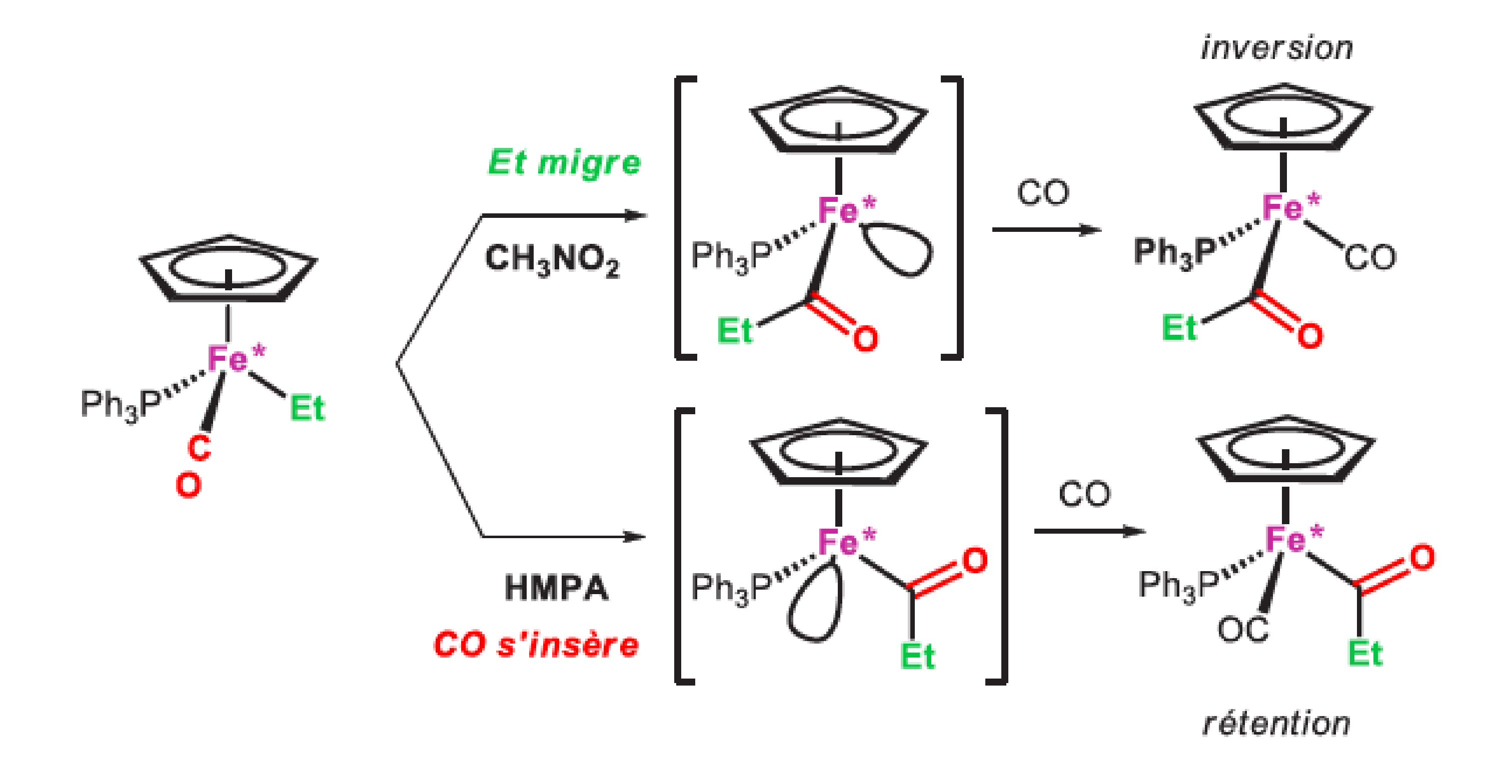
Insertion :

O, C, OC, CO, OC, CH$_3$, CO — Mn — Mn(I), 18e ⇌ OC, CO, OC, O, CO, CH$_3$ — Mn — Mn(I), 16e

implique un ligand neutre qui s'insère dans une liaison M–C

Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Bien qu'il existe deux processus distincts (la migration et l'insertion), on parle en général sans distingo d'**insertion migratoire**, ou tout simplement d'**insertion** sans tenir compte du mécanisme



Ici, le ligand éthyle se retrouve séparé d'un carbone du métal, on parle donc d'**insertion 1,1**.

Réaction élémentaire 6 : *Insertion*

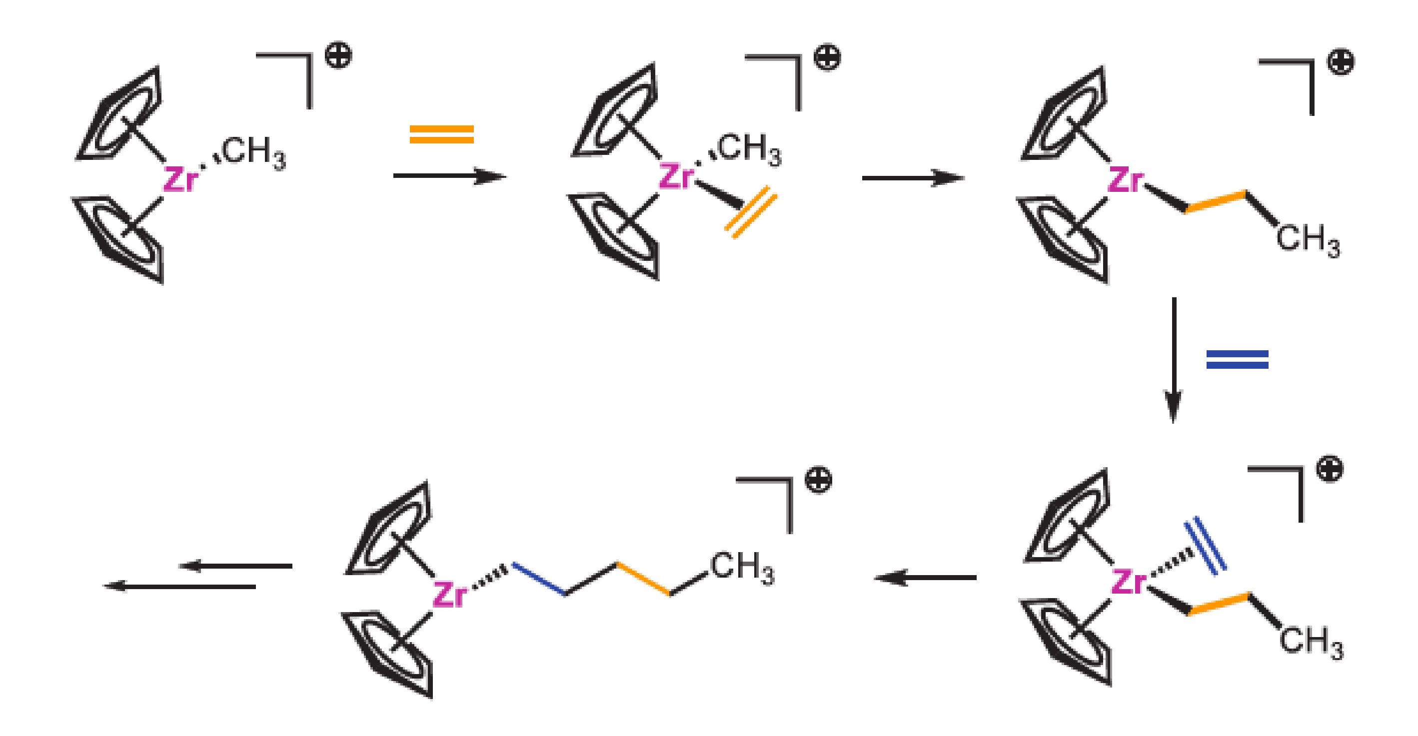
❑ *Insertion migratoire 1,2 des alcènes et des alcynes dans les liaisons M-H et sa réaction inverse la β-élimination : processus syn*

L'insertion de l'éthylène, ligand η^2, est au contraire une insertion-1,2, c.-à-d. que, dans le produit d'insertion, le métal est lié à un premier atome de carbone (métal-alkyle) tandis que le fragment X est lié au deuxième atome de carbone de l'éthylène. L'insertion dans une liaison métal-H est thermodynamiquement favorable pour les oléfines.

Exemple de réaction de méthyle X sur une oléfine

Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Cas des alcènes :



Cette réaction correspond à quasiment toute réaction de polymérisation catalysée par un métal de transition !!

Après la première insertion, le ligand méthyle se retrouve séparé de deux carbones par rapport au métal, on parle donc d'**insertion 1,2**.

Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Cas des alcènes :

R^1-X + cyclohexène $\xrightarrow{Pd^0}$ produit (R^1, Pd^{II}, H, H, H)

L'insertion des alcènes est un processus *SYN*

Réaction élémentaire 6 : *insertion*

Cas particulier des alcènes et des hydrures :

migration

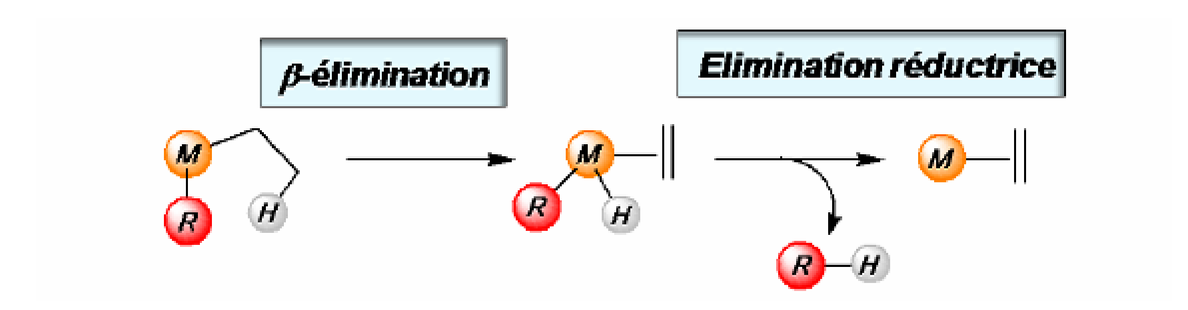
β-H élimination

La migration de l'hydrure au niveau de l'alcène complexé donne lieu à une espèce rarement stable : un alkyl-métal de transition présentant au moins un atome d'hydrogène en β du métal. La réaction inverse, souvent très favorable, est appelé **β-H élimination**. Pour éviter cette réaction, il faut rapidement bloquer la lacune.

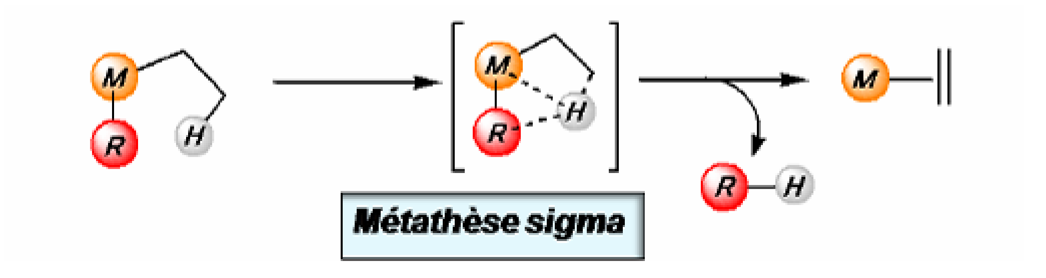
CO

Réactions élémentaire 7 : *désinsertion- Elimination*

Dans la plupart des cas, le complexe possède un autre ligand de type X qui peut s'éliminer avec l'atome d'hydrogène qui est sur le métal par une réaction d'élimination réductrice

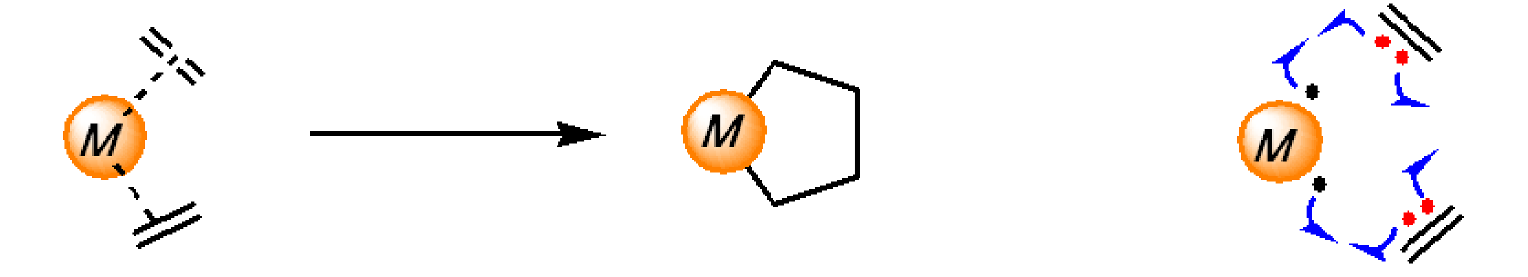


Dans certains cas, la réaction est concertée. Un état de transition unique dans lequel l'hydrogène est lié au métal et au groupe partant.

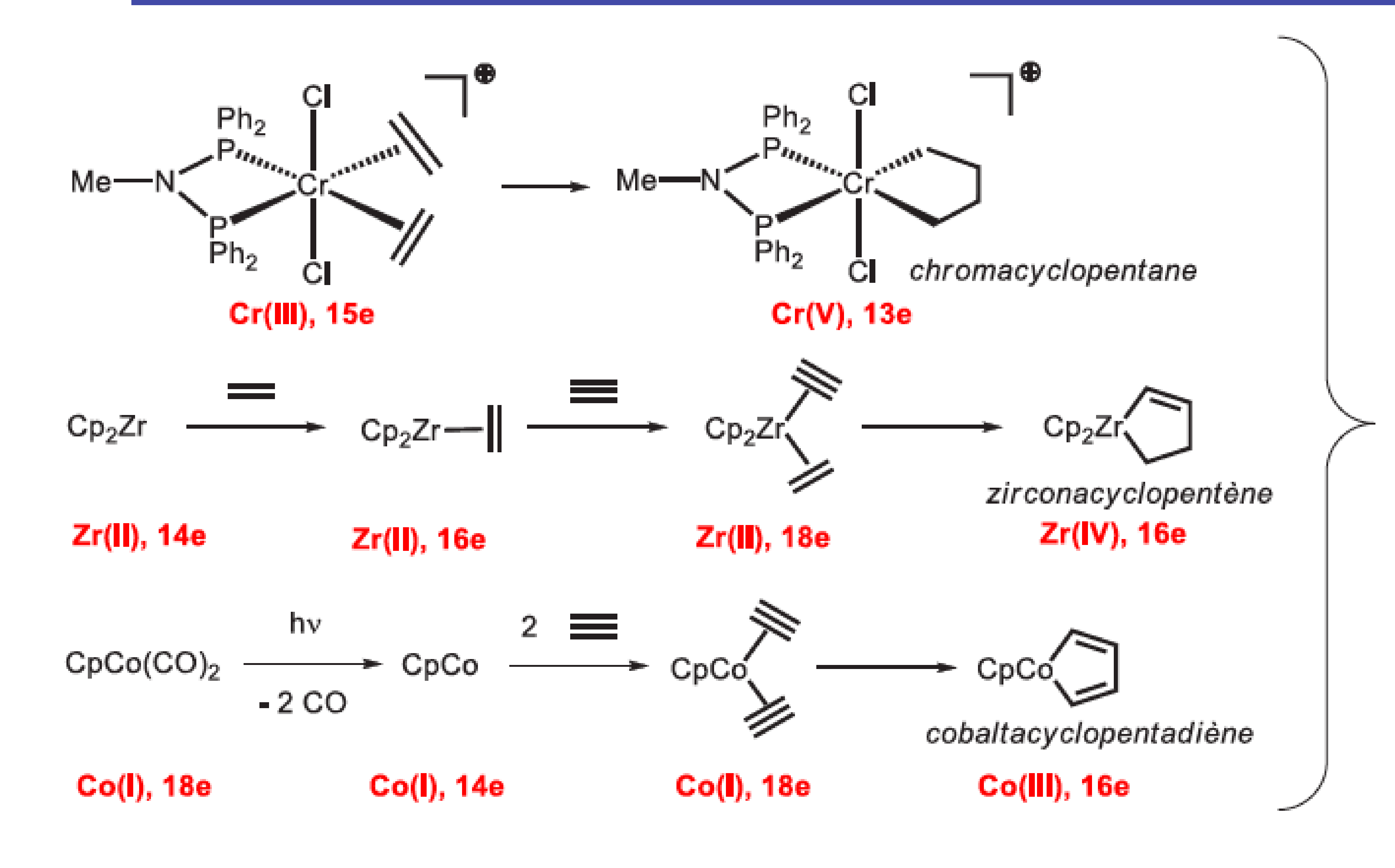


Réaction élémentaire 8 : *Le couplage oxydant*

C'est une réaction qui permet de coupler deux ligands insaturés quand ils sont liés à un complexe de transition. En effet, on perd deux doubles liaisons, et on forme deux liaisons M-C et une liaison C-C avec création d'un métallacycle (l'état d'oxydation du métal augmente de deux unités, formellement le métal à donner deux électrons aux oléfines).



Réaction élémentaire 8 : Couplage oxydant

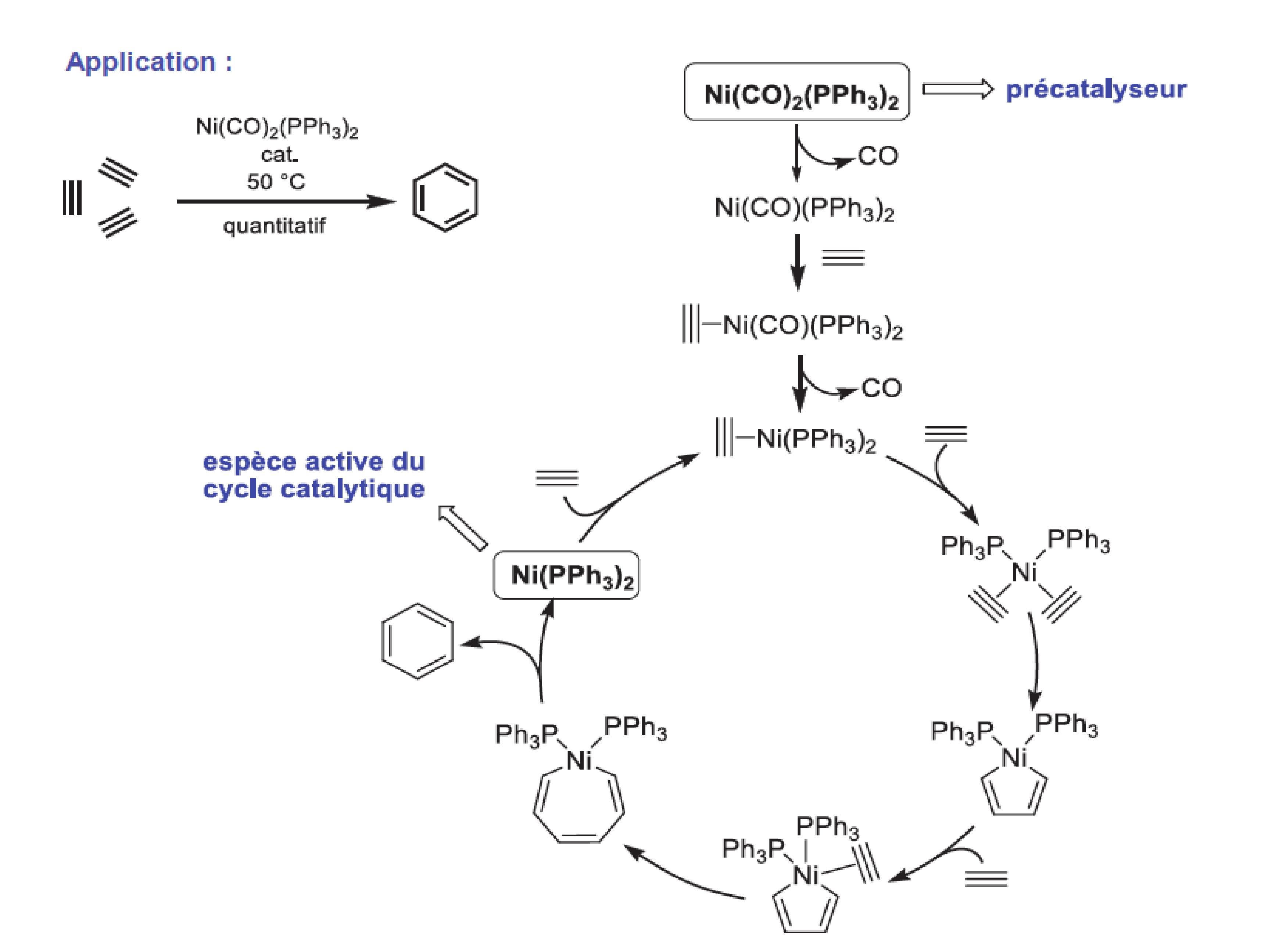


couplages oxydants

Très favorables,

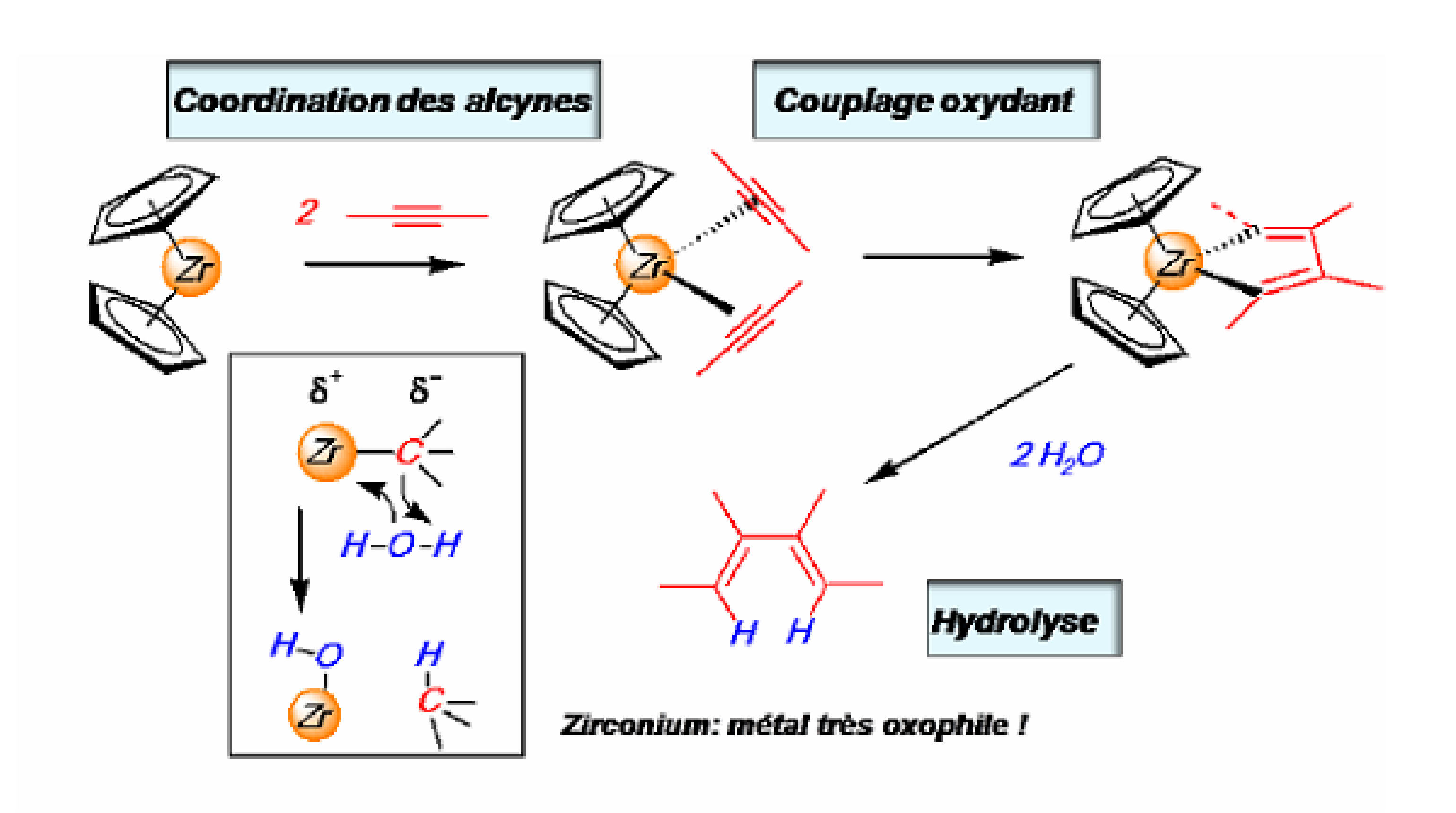
Des liaisons π C–C sont transformées en σ C–C beaucoup plus fortes

Réaction élémentaire 8 : *Le couplage oxydant*

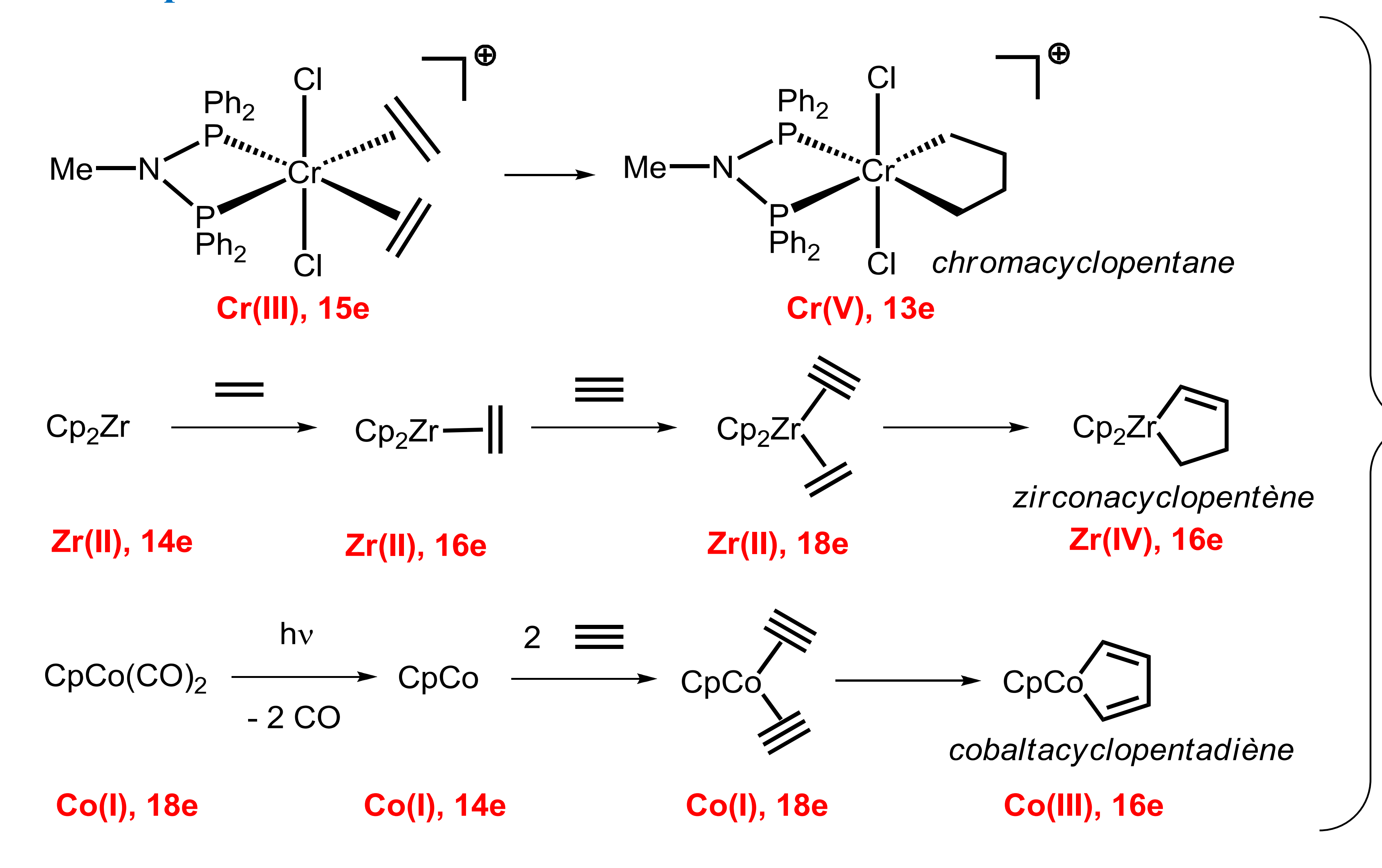


Application :

Le zirconocène (14 électrons) est un complexe très réactif vis-à-vis des alcynes. On peut former des complexes à 18 électrons qui donnent une réaction de couplage oxydant. L'hydrolyse du zirconacyclopentadiène formé conduit au diène.



Exemples



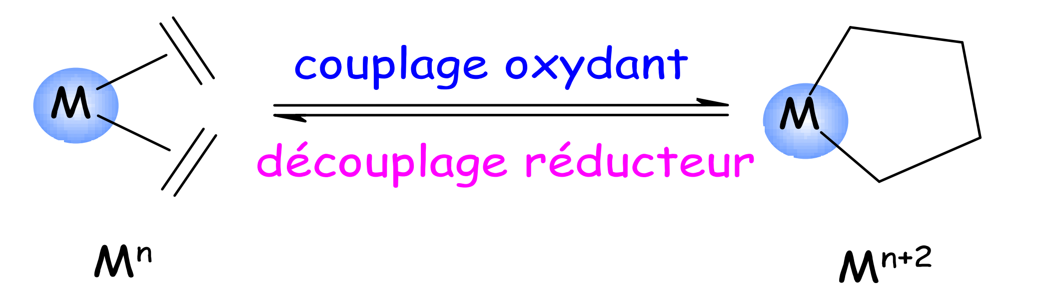
couplages oxydants

Très favorables,

Des liaisons p C- C sont transformées en s C- C beaucoup plus fortes

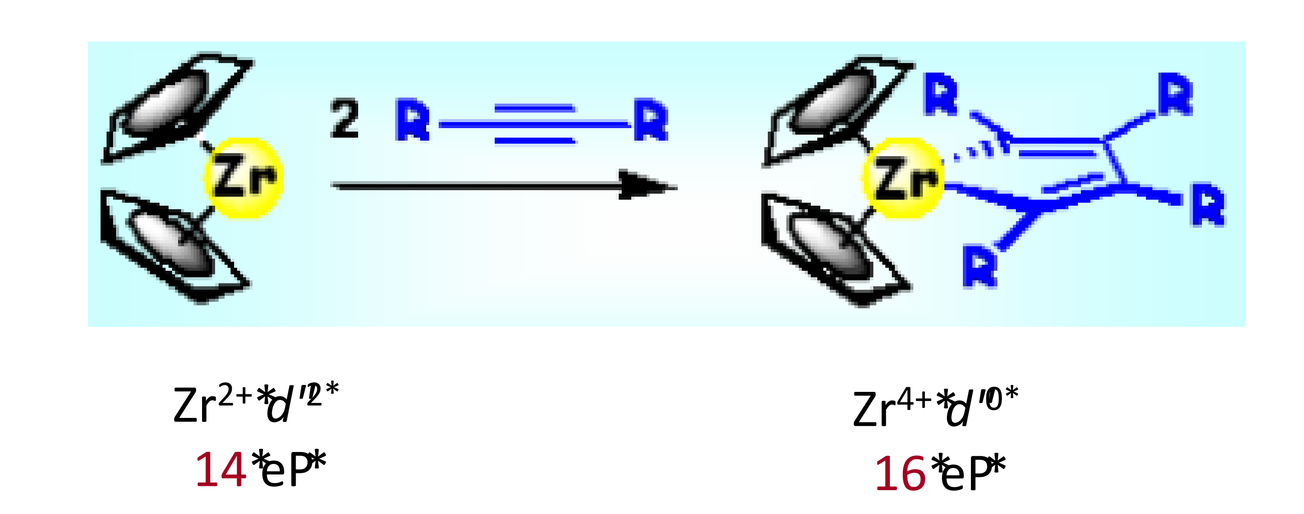
Réaction élémentaire 8 : *Le couplage oxydant*

**réacHons*apparentées*à*l'addiHon*oxydante*et*l'éliminaHon*réductrice*



couplage*favorisé*en*milieu*basique*

nécessite*des*sites*vacants*Þ *complexes*à*14*eP*OK*!*



Application des complexes Organométalliques en Synthèse Organique

Processus catalytiques homogènes

1955 Ziegler – Natta, polymérisation des oléfines (Nobel 1963)

1959 Procédé Wacker, oxydation des oléfines

1964 Banks – Baley, métathèse des oléfines

1965 Wilkinson, hydrogénation des oléfines par $RhCl(PPh_3)_3$ (Nobel 1973 pour le ferrocène)

1968-1971 Horner, Knowles, Kagan, hydrogénation asymétrique des oléfines

1970 Chauvin, mécanisme de la métathèse des oléfines

1971 Procédé Monsanto de fabrication de l'acide acétique

1971-1972 Couplage de Mizoroki-Heck

1980 Sharpless, époxydation asymétrique d'alcools allyliques

1988 Noyori, hydrogénation asymétrique des oléfines

1975-1997 Schrock – Grubbs, métathèse cyclisante des dioléfines

2001 Knowles, Sharpless et Noyori reçoivent le prix Nobel (catalyse asymétrique)

2005 Grubbs, Schrock et Chauvin reçoivent le prix Nobel (métathèse)

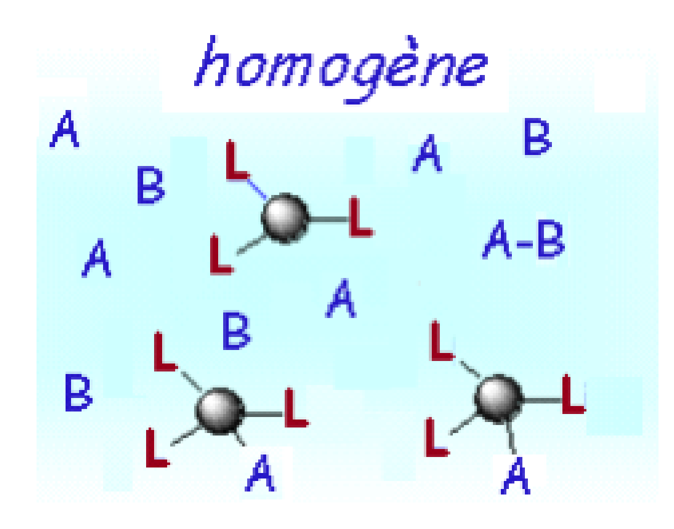
2010 Negishi, Heck et Suzuki reçoivent le prix Nobel (couplages)

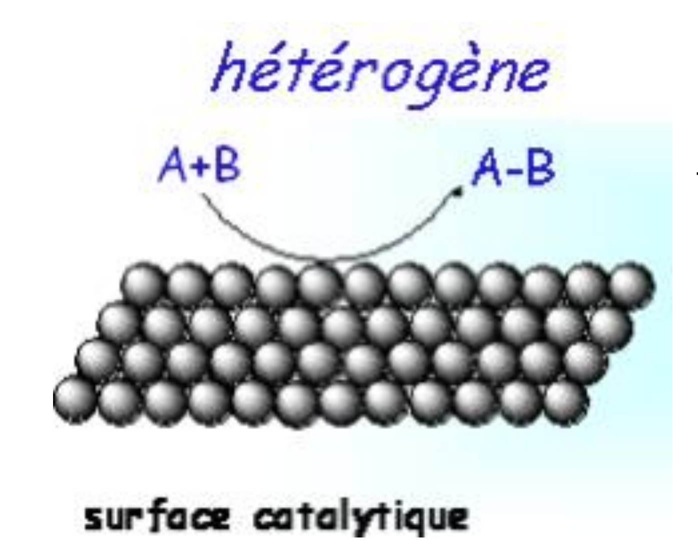
Processus Catalytiques homogène

Un catalyseur accélère une réaction chimique ; il forme des liaisons avec les molécules de réactifs, les laisses réagir pour former un produit, qui se détache, laissant le catalyseur inaltéré pour une nouvelle réaction. Si une réaction est thermodynamiquement défavorisée, le catalyseur n'y change rien.

Lorsqu'on travaille dans un milieu non catalysé, la réaction se fait lorsque A et B entrent en collision avec suffisamment d'énergie pour passer outre la barrière d'activation. En revanche, le catalyseur pourra activer une réaction possible en diminuant l'énergie de l'état intermédiaire, voire en passant par plusieurs états intermédiaires d'énergie plus faible

<u>Catalyse homogène :</u> le catalyseur est liquide ou en solution comme les réactifs et produits





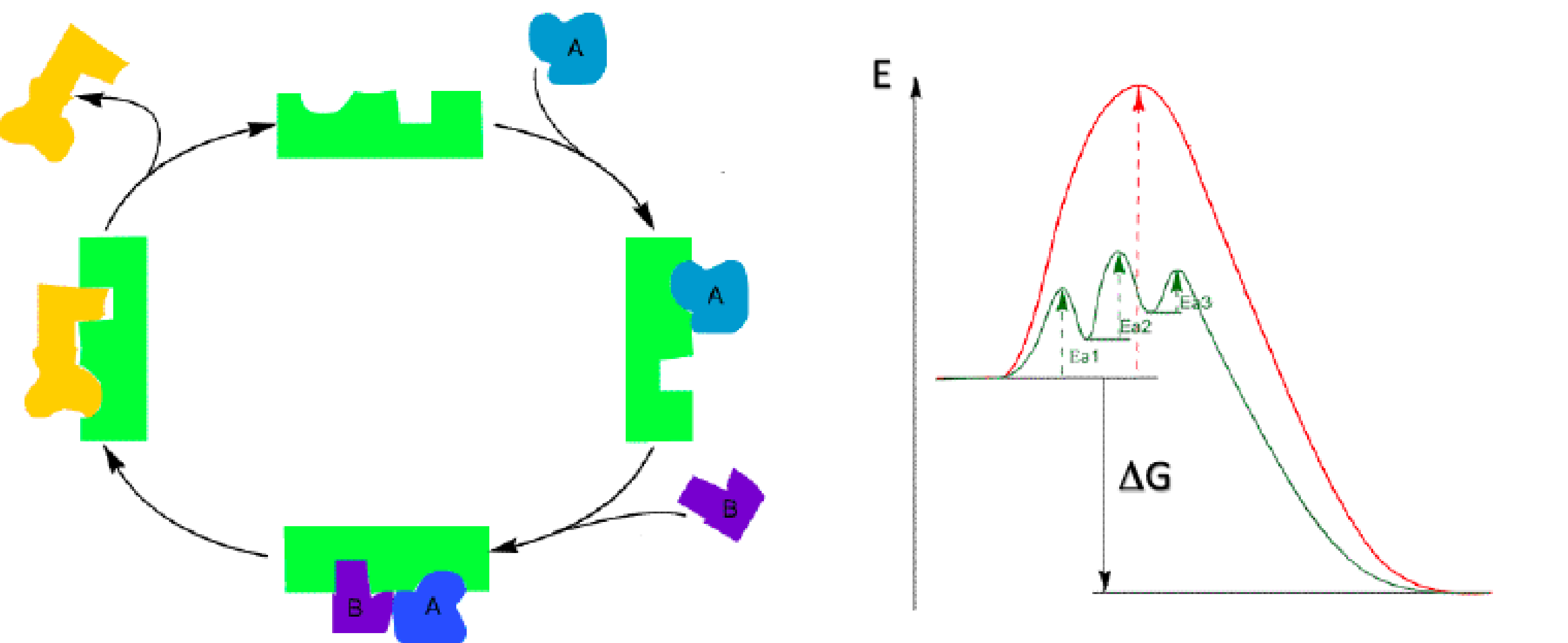
<u>catalyse hétérogène</u> : le catalyseur est solide et les réactifs et produits sont liquides ou gazeux.

Comment le catalyseur modifie le chemin réactionnel

I-1

- **Formation de liaisons** avec le(s) réactif(s)
- **Rapprochement des réactifs**

Le catalyseur induit un changement du mécanisme réactionnel

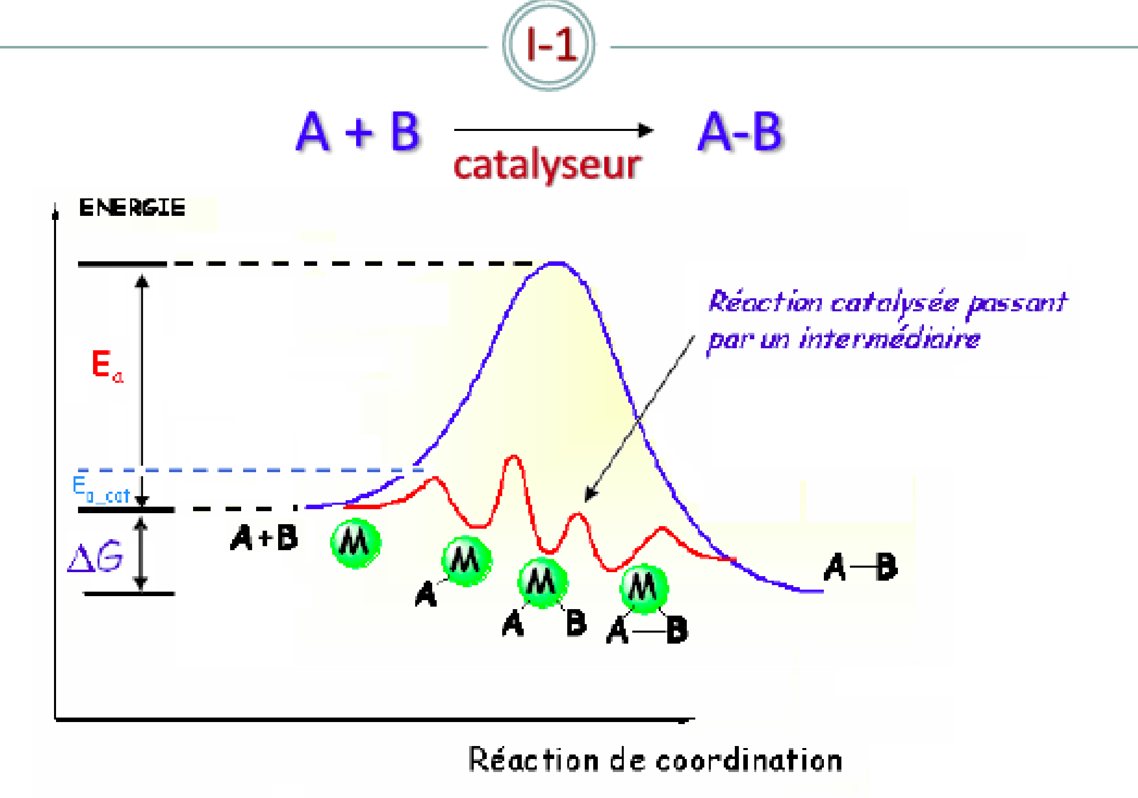


La réaction se fait par étapes dans le cycle catalytique

E_a (étape catalytique) << E_a (réaction non catalysée)

Action du catalyseur

I-1



Catalyseur :

- action cinétique PAS thermodynamique
- modifie le mécanisme, abaisse E_a : vitesse de réaction ↗
- non consommé, donc récupéré en fin de réaction

Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :

$$\text{CH}_2\text{=CH-R} + H_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-R}$$

Activation de H_2 :

$$L_nM + H_2 \rightleftharpoons L_nM(H)_2$$ **addition oxydante**

$$L_nM\text{-}X + H_2 \rightleftharpoons L_nM\text{-}H + HX$$ **hydrogénolyse**

$$L_nM + H_2 + B: \rightleftharpoons [L_nM\text{-}H]^- + H^+\text{:}B$$ **coupure hétérolytique**

Addition oxydante : il faut des électrons *d* à donner (configuration d^2 ou supérieure) et une lacune pour accueillir H_2.

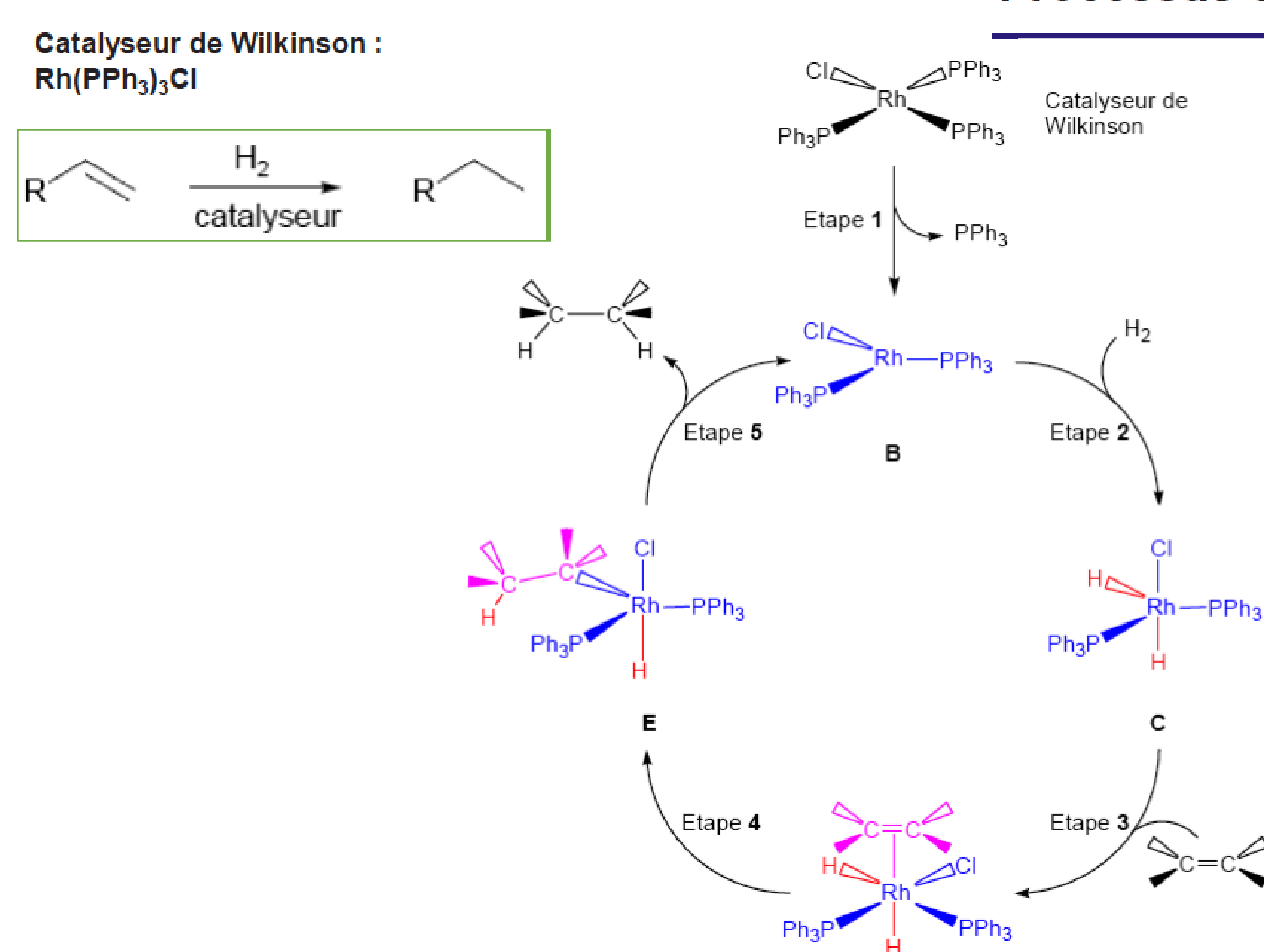
Hydrogénolyse : cas des métaux d^0, des lanthanides et des actinides. Une lacune est également nécessaire pour accueillir H_2 mais le degré d'oxydation ne change pas.

Coupure hétérolytique : utilisation d'une base externe, typique pour Ru(II)

Hydrogénation des alcènes :

Processus catalytiques homogènes

Catalyseur de Wilkinson :
$Rh(PPh_3)_3Cl$



Etape 1 : Dissociation de ligand;

Etape 2 : Addition oxydante de H2;

Etape 3 : Association de ligand;

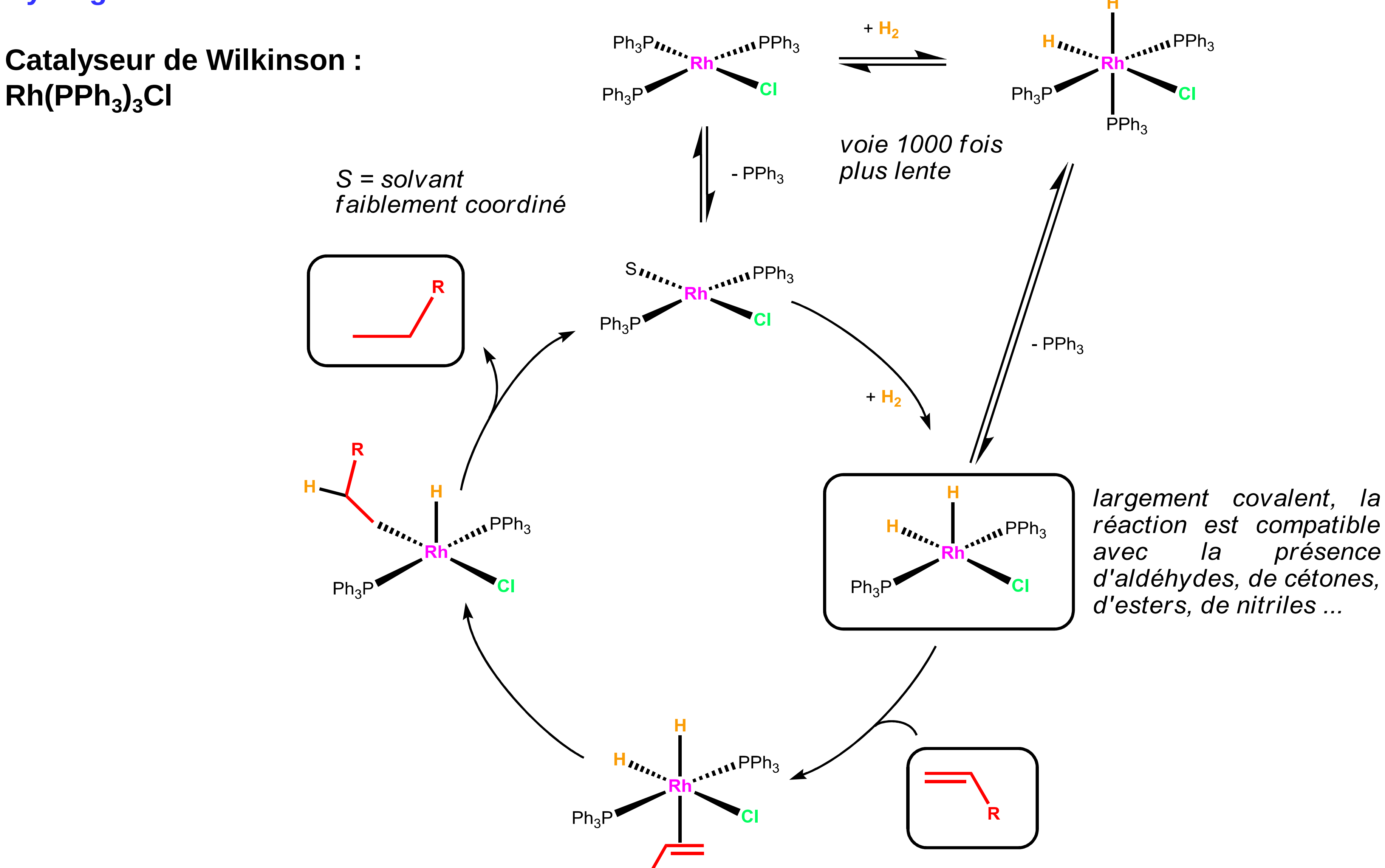
Etape 4 : Transfert d'hydrogène;

Etape 5 : Elimination réductrice.

Processus catalytiques homogènes

Hydrogénation des alcènes :

Catalyseur de Wilkinson :
$Rh(PPh_3)_3Cl$



Hydrogénation des alcènes :

Réactivité des alcènes :

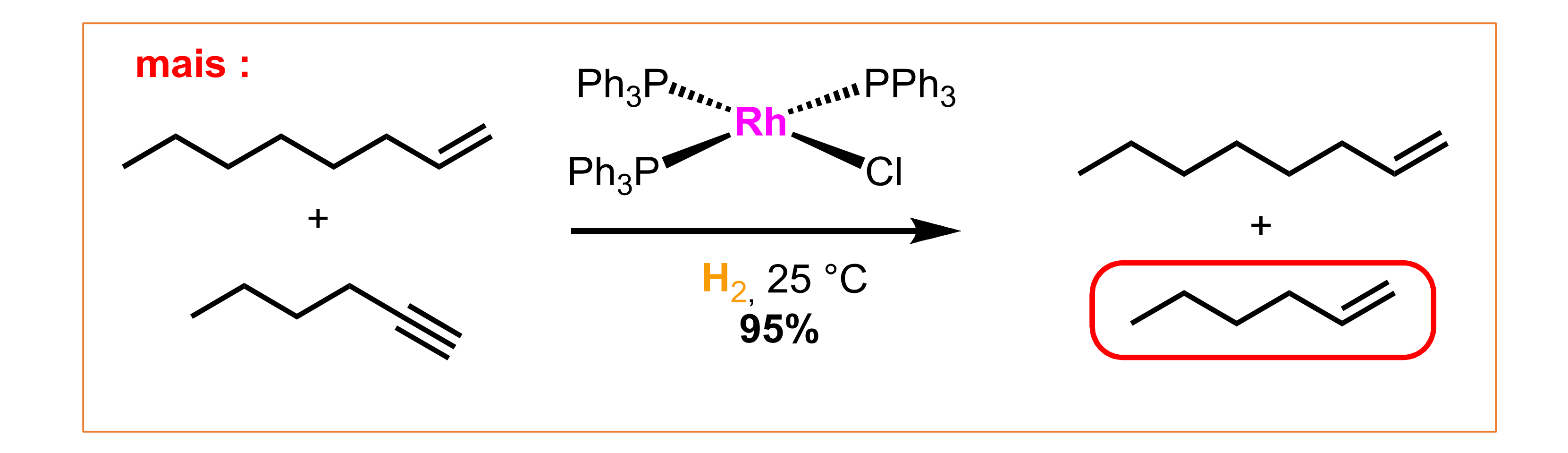
Sélectivité :

Hydrogénation des alcènes :

Chimiosélectivité :

Généralement dans des conditions douces on ne réduit pas les fonctions ci-après

O, R, H — O, R, R — R−C≡N — R- NO_2



Hydrogénation des alcènes :

Diastéréosélectivité : effets directeurs

H_2

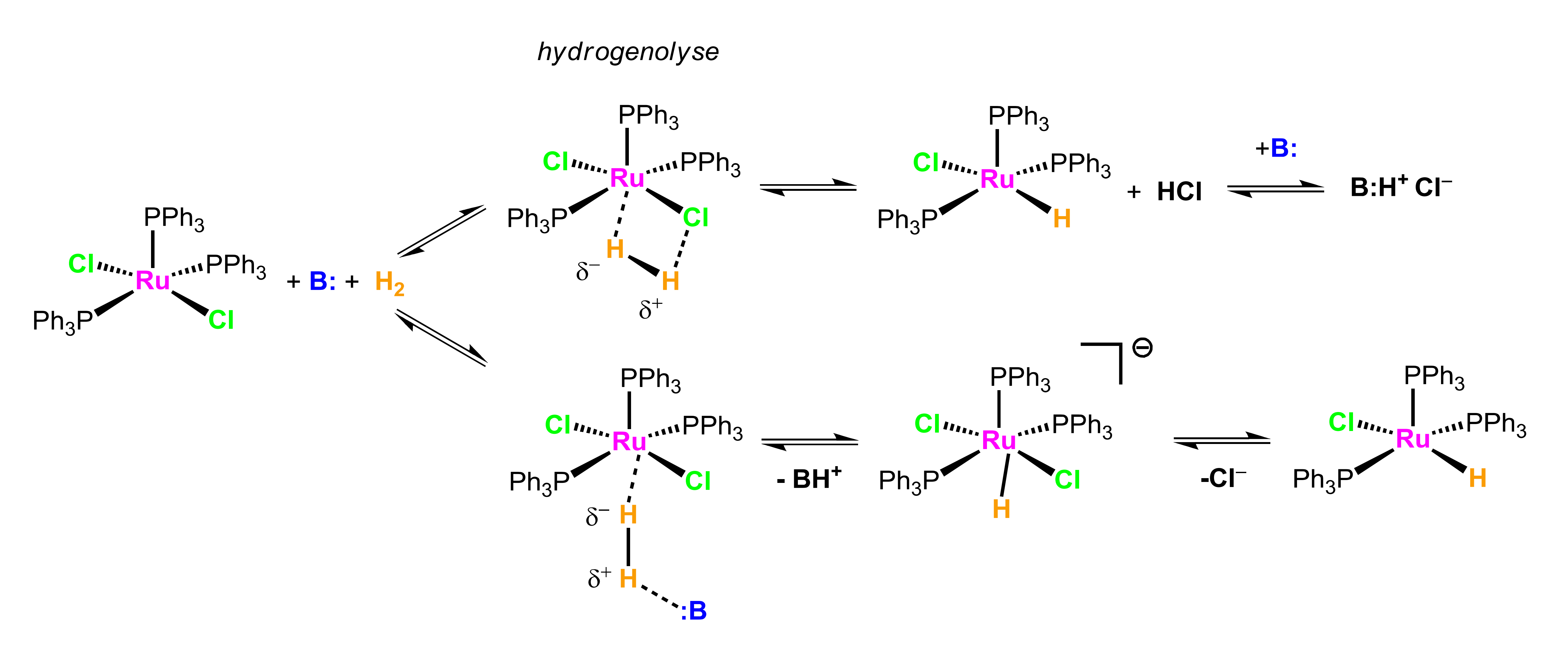
HO i-Pr → HO i-Pr + HO i-Pr

Pd/C	20%	80%
$[Ir(COD)(PCy_3)(py)]^+$	99,9%	< 0,1%

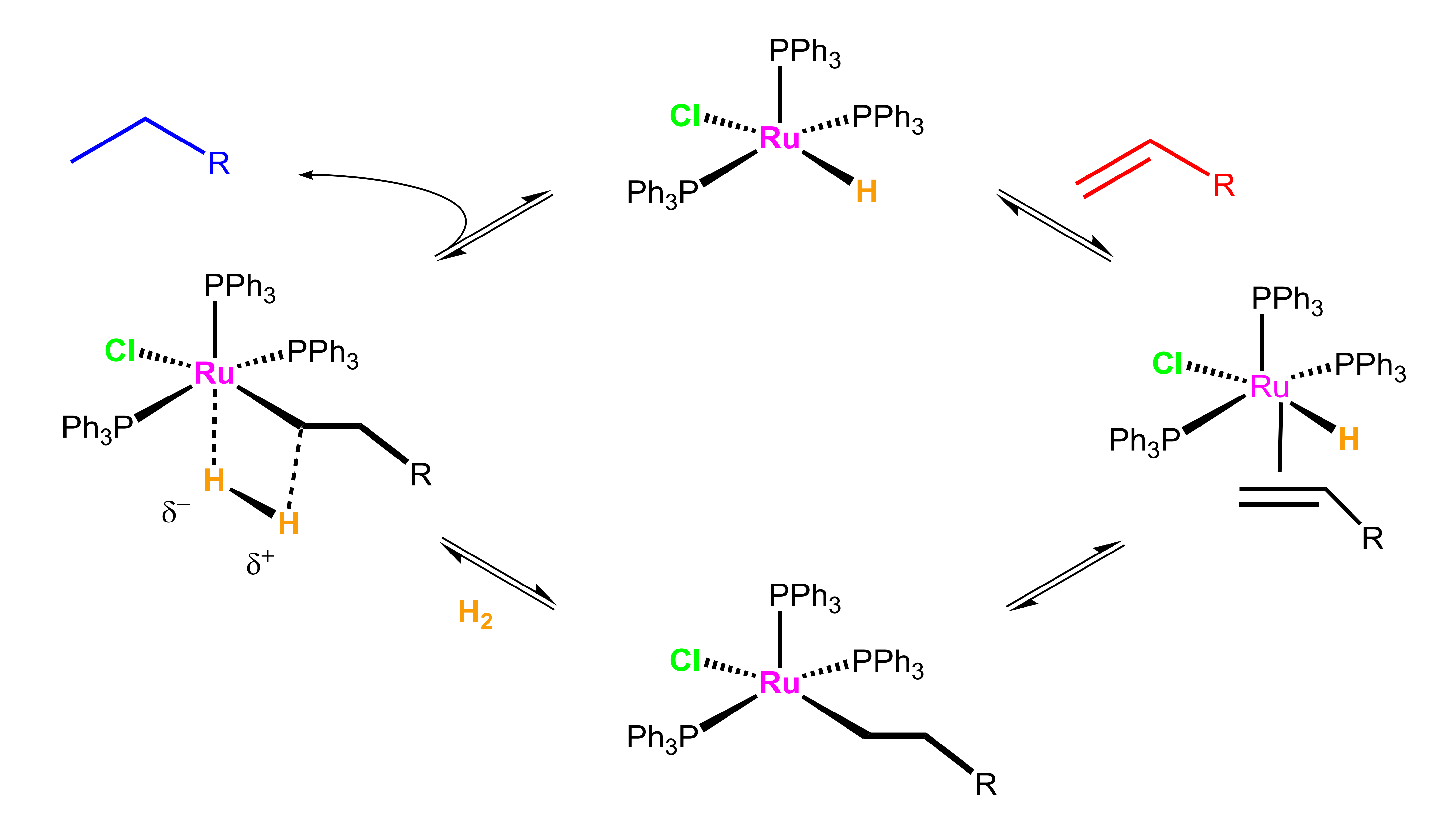
(Crabtree)

via

Hydrogénation des alcènes : le ruthénium agit par activation hétérolytique de H_2, pas de changement du degré d'oxydation.

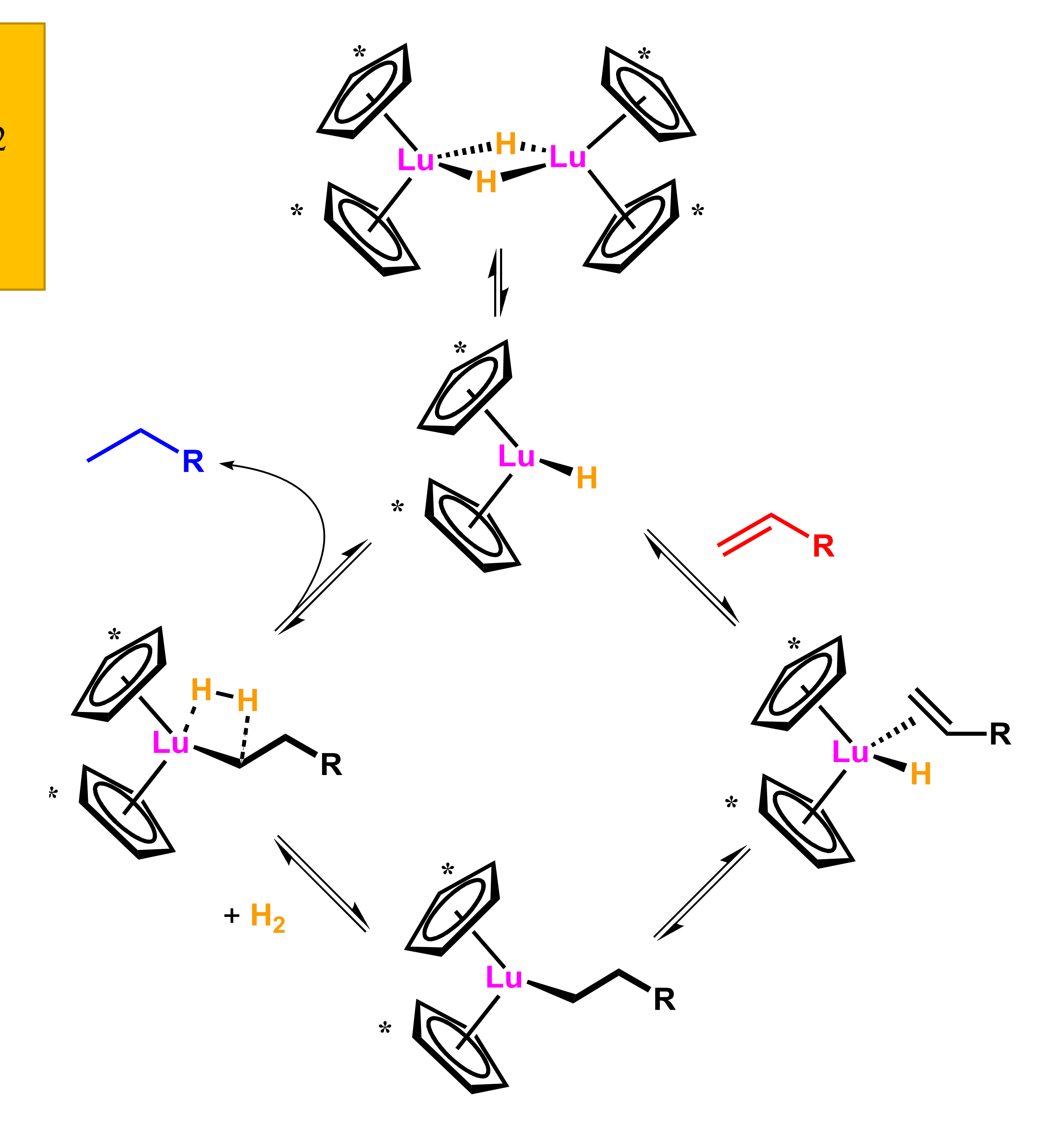


Hydrogénation des alcènes : le ruthénium agit par activation hétérolytique de H_2, pas de changement du degré d'oxydation. **Phase 2 :** cycle catalytique



Hydrogénation des alcènes :

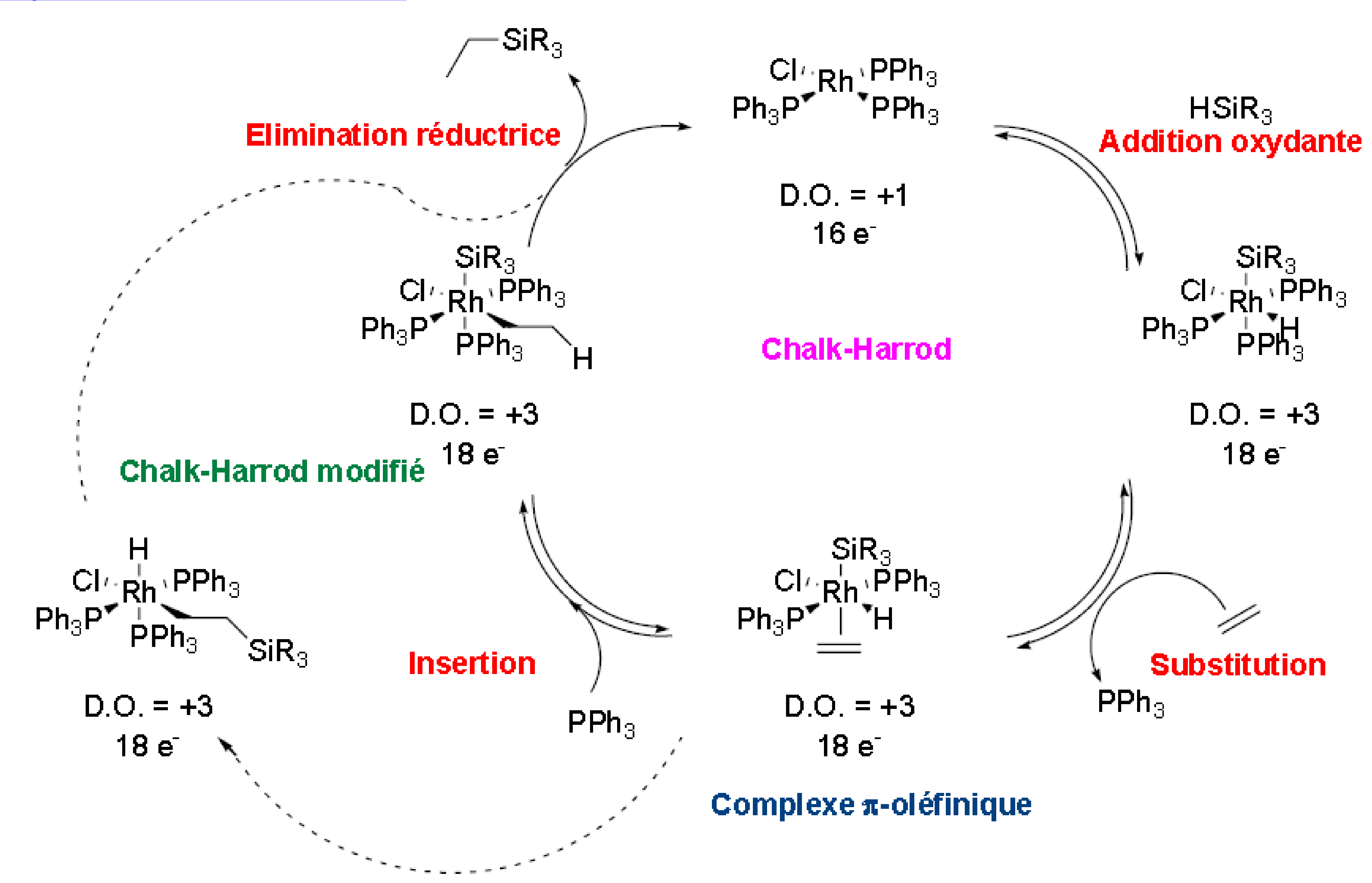
Cas des lanthanides (Tobin Marks) $(Cp^*_2LuH)_2$ est l'un des catalyseurs les plus actifs :



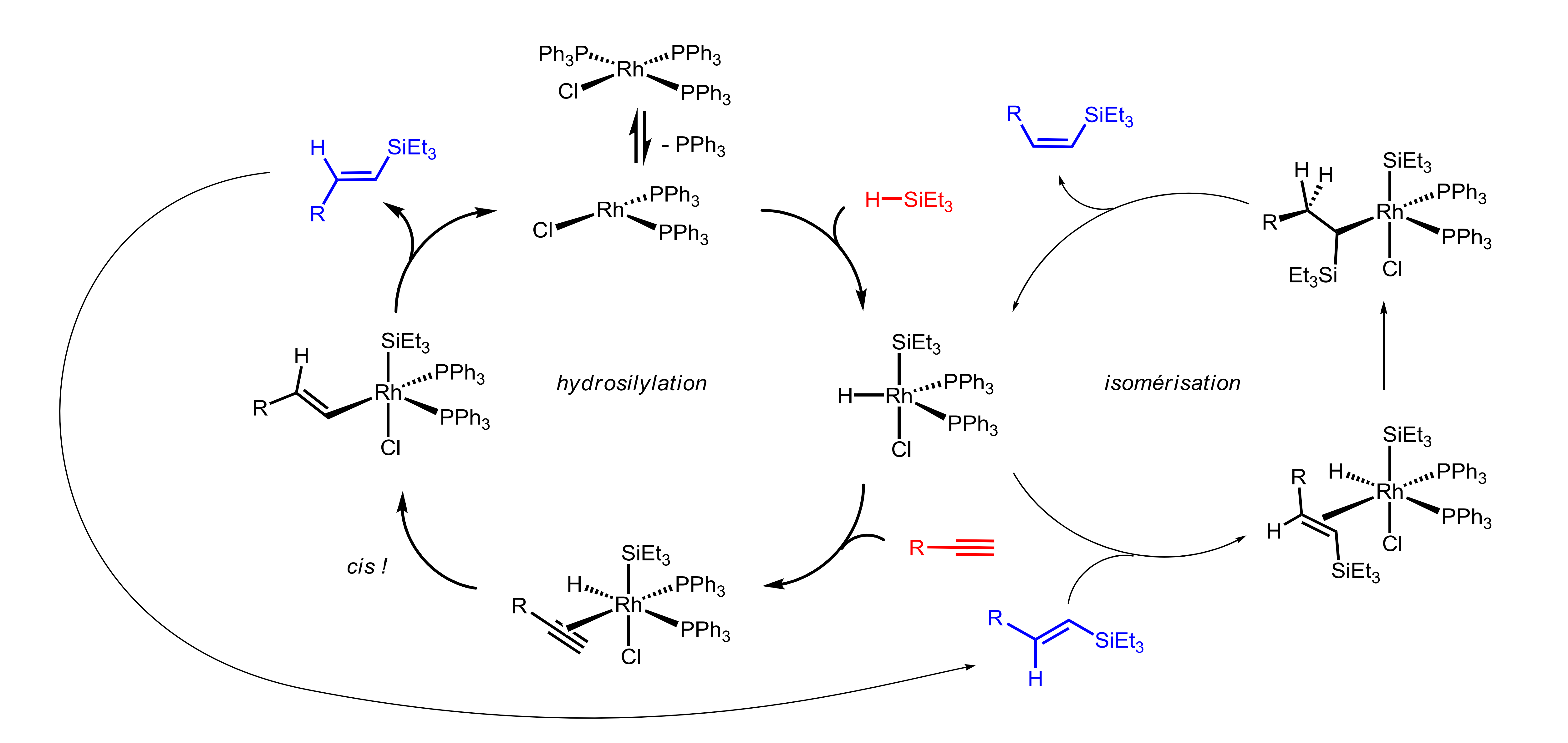
Hydrosilylation des alcènes et des alcynes :

Réaction apparentée à l'hydrogénation. Catalyseurs classiques à base de Pd, Pt, ou Rh.

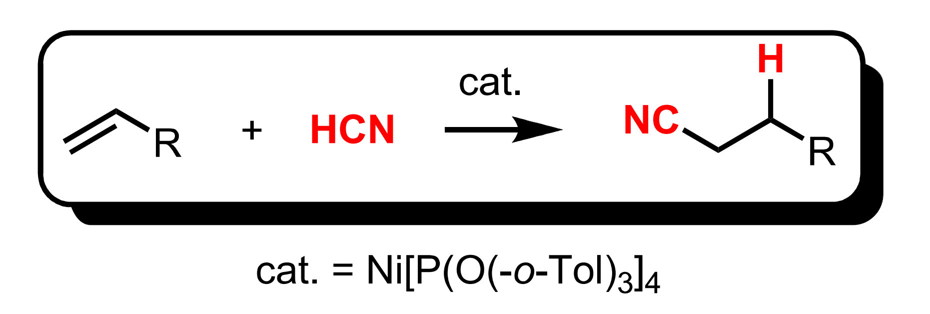
Hydrosilylation des alcènes :



Hydrosilylation des alcynes :



Hydrocyanation des alcènes :



cat. = $Ni[P(O(\text{-}o\text{-}Tol)_3]_4$

$[NiL_4] \rightleftharpoons [NiL_2]$

HCN

L, L, Ni, H, CN

R

L, L, Ni, H, CN, L, R

L, L, Ni, CN, R, H

NC, R, H

$\text{butadiène} + 2\ HCN \xrightarrow{cat.}$ NC–(CH$_2$)$_4$–CN → → **Nylon-6,6** (Du Pont)

adiponitrile

Hydroformylation des alcènes (réaction OXO):

R-CH=CH$_2$ + **CO** + **H_2** (200 - 300 atm) —cat., 120-170 °C→ R-CH$_2$-CH$_2$-CHO (*linéaire*) + R-CH(CH$_3$)-CHO (*branché*)

cat. = $Co_2(CO)_8$

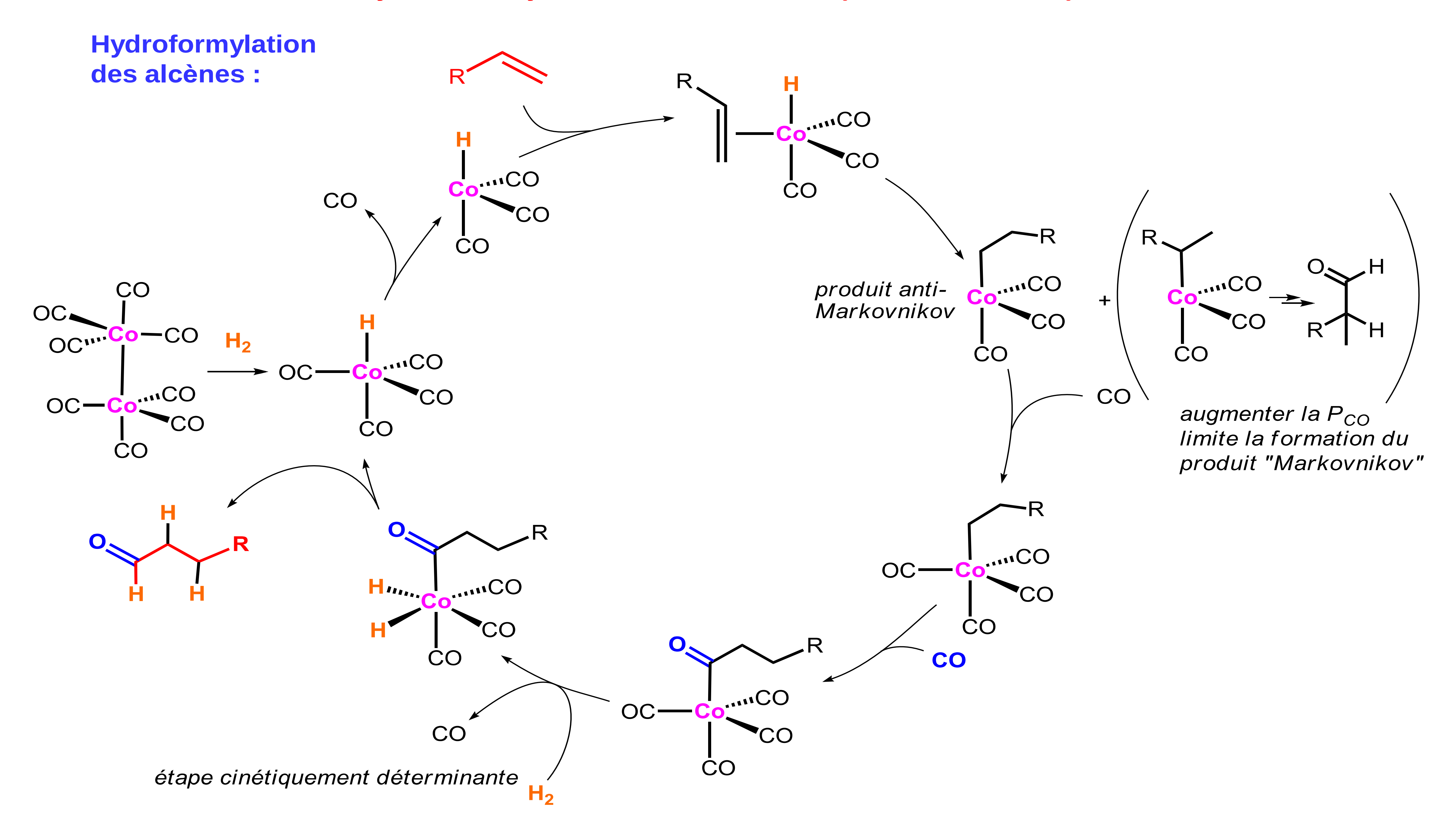
$Co_2(CO)_8 + H_2 \longrightarrow 2\ HCo(CO)_4$

Représente le processus de catalyse homogène le plus important en tonnage (+ de 20 millions de tonnes par an).

Les aldéhydes formés seront utilisés en synthèse organique, comme ingrédient de parfum, ou comme précurseurs d'alcools entrant dans la composition des détergents.

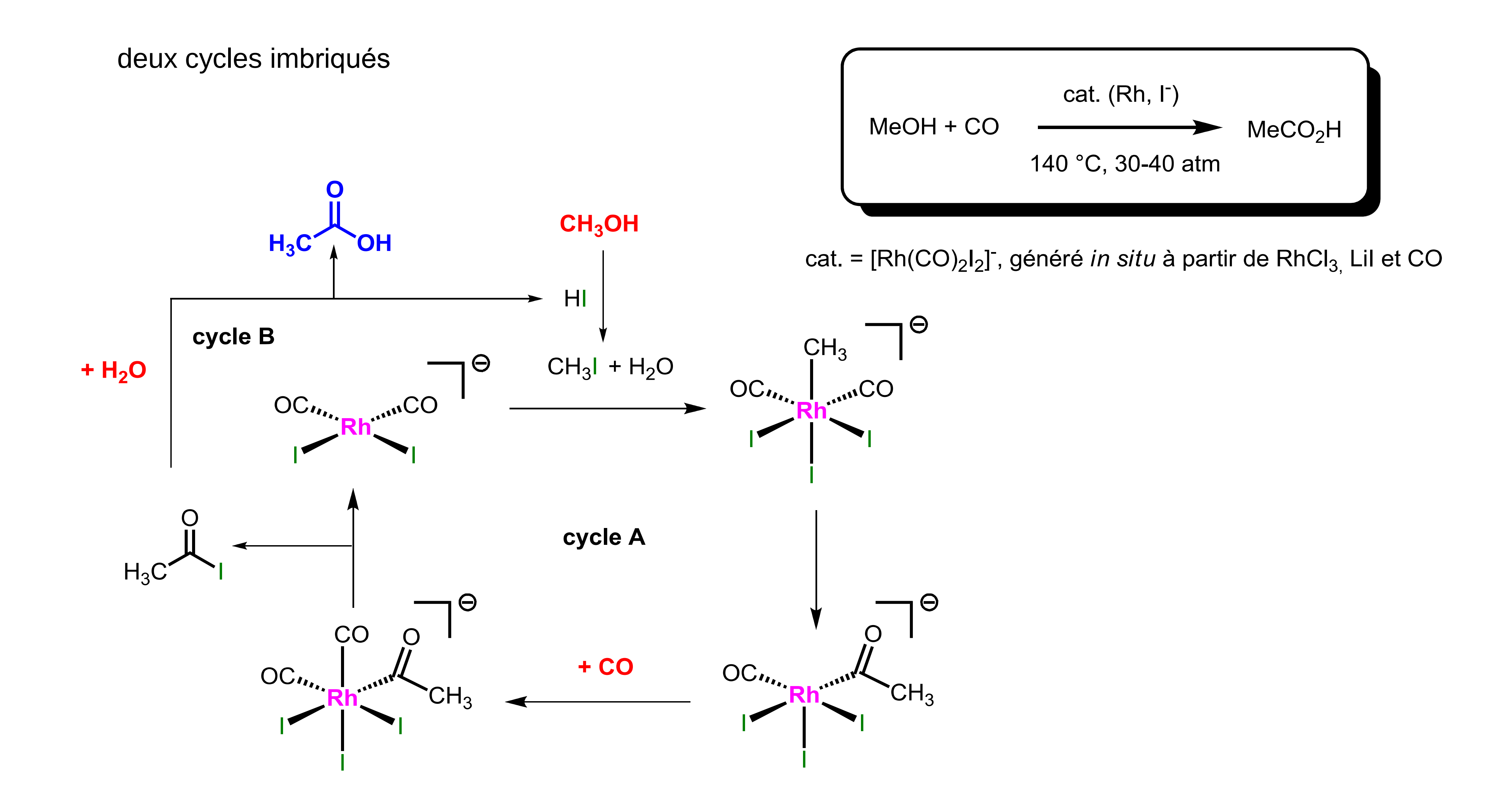
Les catalyseurs sont à base de Co ou de Rh. Le premier à avoir été utilisé est $Co_2(CO)_8$ (Roelen, 1938). La sélectivité linéaire vs branché peut être contrôlée par la pression ou par la nature du catalyseur. Aujourd'hui on utilise également $HCo(CO)_3PBu_3$ ou $HRh(CO)_4$ + PPh_3 (Union Carbide) ou encore $HRh(CO)_4$ + TPPTS (Rhodia).

Hydroformylation des alcènes (réaction OXO):



Carbonylation du méthanol

Procédé Monsanto : synthèse de l'acide acétique (6,5 million de tonnes par an)



Métathèse des alcènes

Une métathèse c'est : **AB + CD** ⟶ **AC + BD**

Avec les alcènes, cela donne : $=\!\!\diagup R^1$ + $=\!\!\diagup R^2$ ⟶ $R^1\diagdown\!=\!\diagup R^2$ + $=$

Catalyseurs classiques :

Ph
Ph
W(CO)5
(Katz)

i-Pr
i-Pr
N
t-Bu
O
Mo
Ph
O
t-Bu
(Schrock)
Pour substrats encombrés

PCy3
Cl
Ru
Cl
Ph
PCy3
(Grubbs I)

N
N
Cl
Ru
Cl
Ph
PCy3
(Grubbs II)
Plus actif et plus stable

Métathèse des alcènes

Exemple : métathèse croisée (**CM**)

Exemple : métathèse cyclisante (**RCM**)

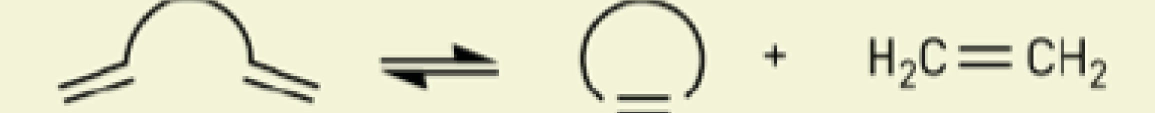
Métathèse des alcènes (ROM, ROMP, and ADMET)

BASICS

Reactions are reversible

Cross-metathesis — R′ + R″ ⇌ R′ R″ + $H_2C{=}CH_2$

Ring-closing metathesis

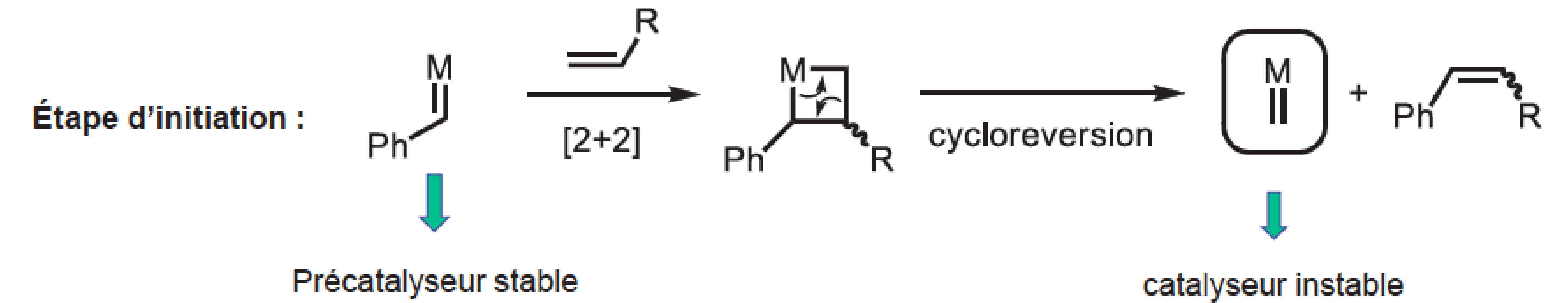


Ring-opening metathesis — + R ⇌ R

Ring-opening metathesis polymerization — n ⇌ n

Acyclic diene metathesis polymerization — n ⇌ n + n $H_2C{=}CH_2$

Métathèse des alcènes

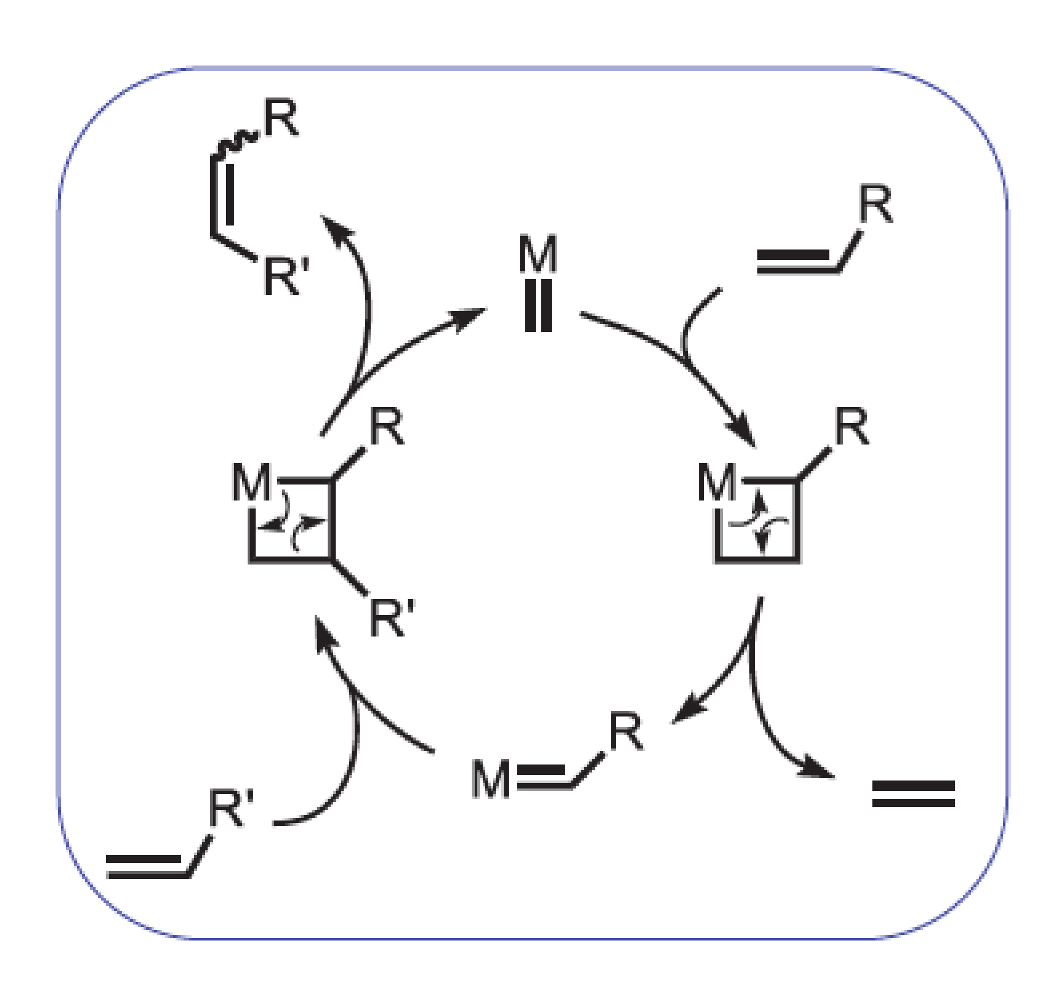


Propagation :

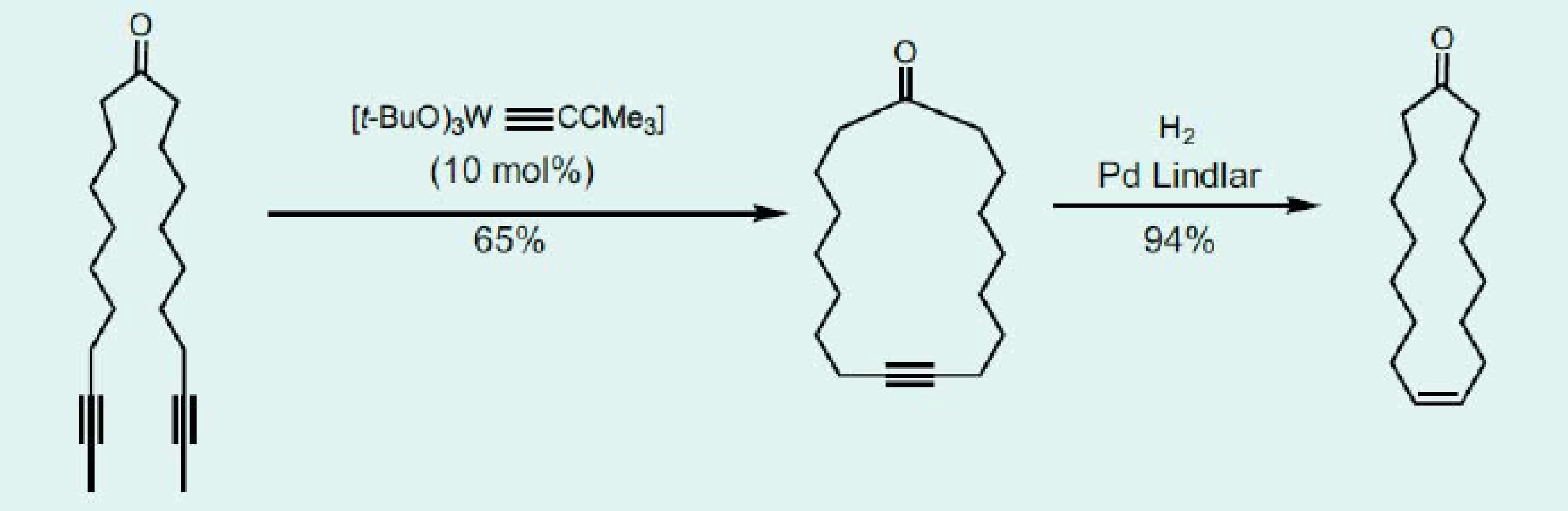
Majoritairement *E*

R
R'
M
R
R
R'
M
R
M
M
R
R'

Métathèse des alcènes



Synthèse de la civetone par métathèse d'alcynes



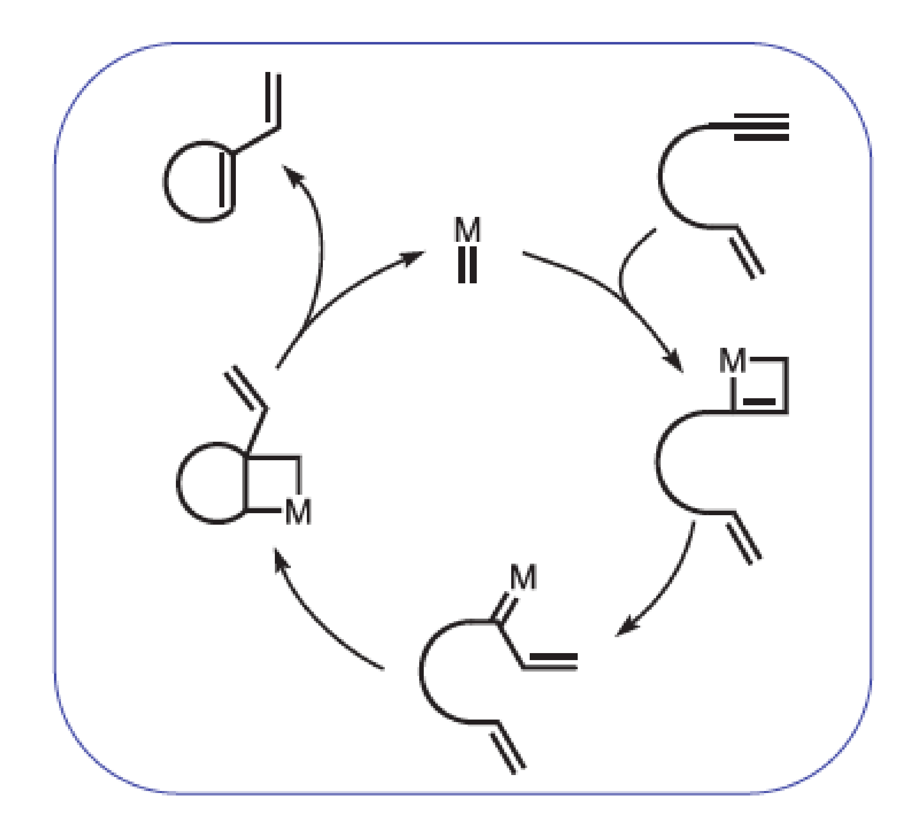
A. Fürstner, G. Seidel *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 75-78

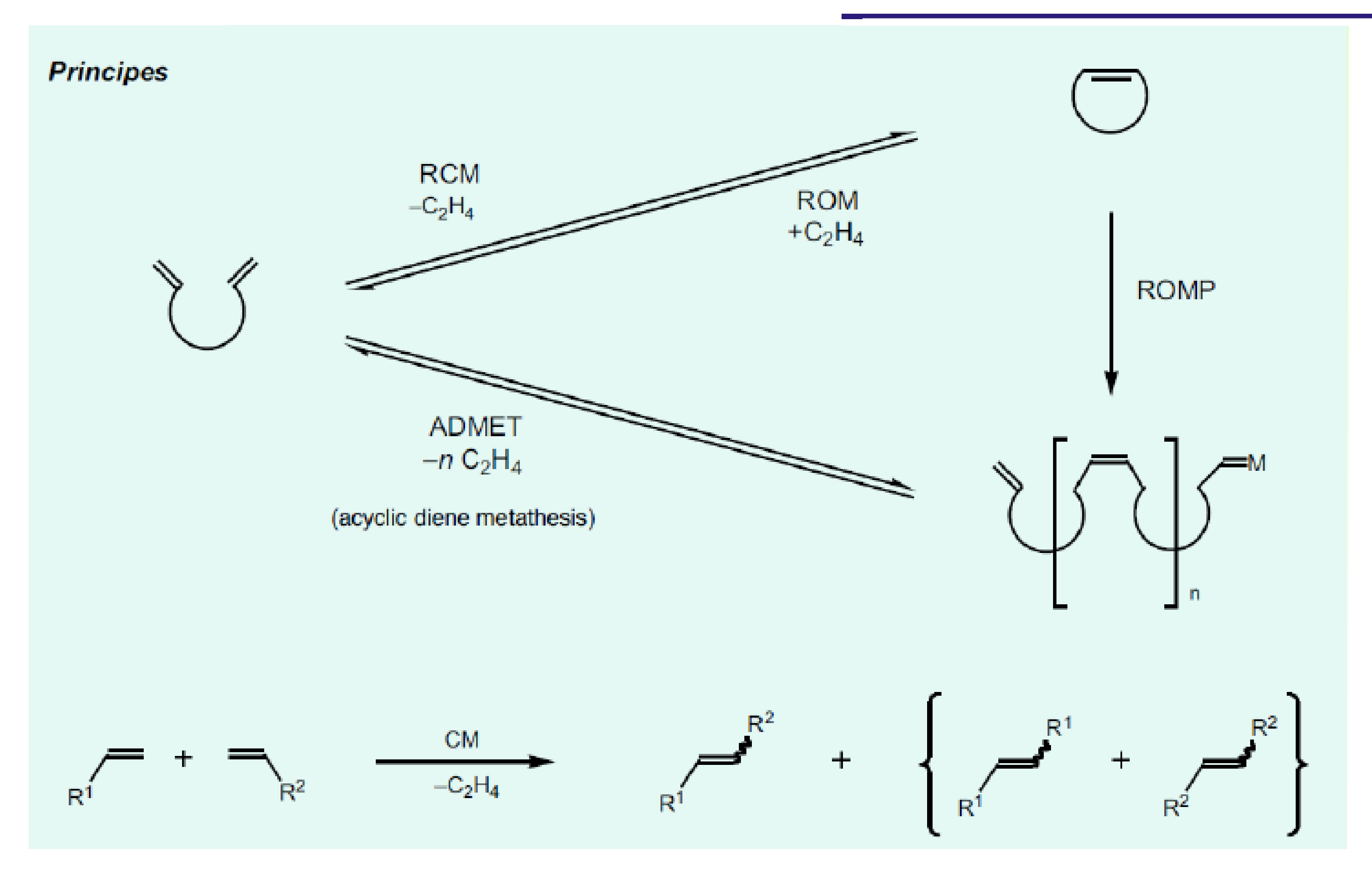
Métathèse des énynes

Étape d'initiation :

M Ph [2+2] M Ph cycloreversion M Ph Ph M M + Ph

Propagation :





Principes
RCM
$-C_2H_4$
ROM
$+C_2H_4$
ROMP
ADMET
$-n\ C_2H_4$
(acyclic diene metathesis)
M
n
R^1
+
R^2
CM
$-C_2H_4$
R^1
R^2
+
R^1
R^1
+
R^2
R^2

Métathèse croisée

R + R' —(cat, - $H_2C{=}CH_2$)→ R–CH=CH–R'

5 mol%

CH$_2$Cl$_2$, 40°C, 1 - 12 h

OR', R, R'' — Rdt 56-77%, *E* : *Z* > 20 : 1

R = H, Ph   R' = TBDPS, TBDMS   R'' = CO_2R, CH_2CO_2R, $(CH_2)_2OH$

TBSO + CO_2Me —(2,5 mol% cat; CH_2Cl_2, 40°C, 1h)→ TBSO ... CO_2Me

E : *Z* = 98 : 2, 89%

0.2 mol%

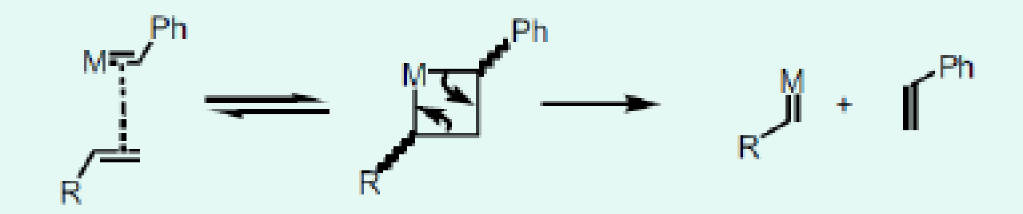
1. pure, 35°C, 24 h
2. 13 mbar, 35°C, 48 h

80%

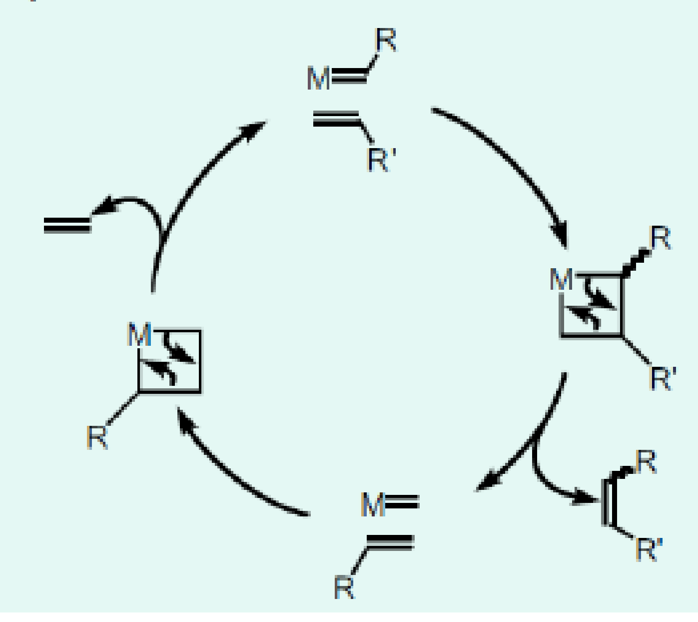
Mécanisme

R + R' $\xrightarrow[- H_2C=CH_2]{cat}$ R R'

initiation



cycle catalytique



Ring closing Metathesis (RCM)

cat 7,5 mol%

CH_2Cl_2, ta, 2 h

Rdt 93-98%

cat =

10 mol% cat

CH_2Cl_2, 40°C

cat =

30 mol% cat

CH_2Cl_2, 40°C

65%

Ring Closing Metathesis (RCM)

cat.

$- H_2C=CH_2$

Mécanisme selon Chauvin

cycle catalytique

$H_2C=CH_2$

initiation

Processus catalytiques homogènes

Réactions de couplage :

Une réaction de couplage permet la formation d'une liaison carbone-carbone à partir de réactifs qui ne réagiraient pas entre eux en l'absence d'un catalyseur. La liaison créée implique le plus souvent deux carbones *sp* ou *sp*^{2}, plus rarement *sp*^{3} (couplage *sp*^{3}/*sp* ou *sp*^{3}/*sp*^{2} rare, couplage *sp*^{3}/*sp*^{3} très rare).

Les couplages mettent donc en jeu des dérivés aryliques, vinyliques ou acétyléniques.

(X = halogène, OTf)

Ils portent le nom de leurs inventeurs.

$$R\text{-}X + R'\text{-}SnR_3 \xrightarrow{Pd(0)} R\text{-}R' + XSnR_3$$ STILLE

$$R\text{-}X + R'\text{-}ZnR \xrightarrow{Pd(0)} R\text{-}R' + XZnR$$ NEGISHI

$$R\text{-}X + R'\text{-}B(OH)_2 \xrightarrow[\text{base}]{Pd(0)} R\text{-}R' + XB(OH)_2$$ SUZUKI

$$R\text{-}X + R'\text{-}MgCl \xrightarrow{Pd(0)} R\text{-}R' + XMgCl$$ KUMADA-CORRIU

$$R\text{-}X + R'\text{-}SiR_3 \xrightarrow{Pd(0)} R\text{-}R' + XSiR_3$$ HIYAMA

$$R\text{-}X + CH_2{=}CH\text{-}R' \xrightarrow[\text{base}]{Pd(0)} R\text{-}CH{=}CH\text{-}R' + HX$$ HECK

$$R\text{-}X + HC{\equiv}C\text{-}R' \xrightarrow[\text{base}]{Pd(0)} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R' + HX$$ SONOGASHIRA